

Bruno Nunes Cabral Tenório

Estudo Teórico de Eletrodos de Membrana
Sólida Policristalina de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PbS}$

CCMN/IQ

2014

Estudo Teórico de Eletrodos de Membrana Sólida Policristalina de
 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PbS}$.

Bruno Nunes Cabral Tenório

Departamento de Físico-Química

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Projeto final de Curso

Orientadores: Alexandre Braga da Rocha

Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

2014

Estudo Teórico de Eletrodos de Membrana Sólida Policristalina de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PbS}$.

Bruno Nunes Cabral Tenório

Projeto submetido ao corpo docente do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de graduado em Química com Atribuições Tecnológicas.

Avaliado por:

Priscila Tamiasso Martinhon

Thiago Messias Cardozo

Rio de Janeiro

2014

Agradecimentos:

Agradeço a minha família, em especial minha mãe e minha irmã pelo apoio dado a todos os momentos na minha vida; aos orientadores Alexandre e Ricardo pelos ensinamentos e contribuição na minha formação; ao Carlos, Rene e Fantuzzi pelo significativo apoio e momentos de diversão; aos amigos do GET Pedro, Jefferson, Francine e Yordy pela amizade. Agradeço também aos amigos da UFRJ que não tiveram seus nomes citados aqui, mas que mesmo assim não posso deixar de agradecer pela amizade. Agradeço também ao Syd, David, Roger, Nick e Richard por serem responsáveis pelo Pink Floyd.

Resumo:

O sulfeto de chumbo (PbS, galena) possui a estrutura FCC com constante de rede 5.9362 Å enquanto o sulfeto de prata (Ag₂S, acantita) possui estrutura monoclinica e parâmetros de rede: $a=4.231$ Å, $b=6.930$ Å, $c=9.526$ Å, $\beta=125.48^\circ$. O sulfeto de chumbo é um material semiconductor com *gap* direto no ponto L da rede recíproca medido experimentalmente em torno de 0.30 eV, enquanto o sulfeto de prata é um material isolante com *gap* direto no ponto gama da rede recíproca medido experimentalmente de aproximadamente 1.2 eV.

Durante o preparo de eletrodos íons-seletivos (sensíveis a Pb²⁺) com membrana sólida de sulfeto misto de chumbo e prata, a estrutura do sulfeto apresenta defeitos pela ausência de um dos átomos, gerando assim vacâncias. Os sulfetos de chumbo e prata podem ser usados como matriz para um eletrodo de estado sólido. Martinhon *et. al.* (MARTINHON, 2006) estudaram eletrodos de íon seletivos utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e os diagramas de impedância mostraram dois arcos capacitivos: um em altas frequências associado ao processo de transferência de carga acoplado à relaxação da dupla camada elétrica na interface membrana/eletrolito (processo controlado pela cinética das reações redox) e o arco em baixas frequências relacionado com o processo de difusão dos íons prata na membrana do eletrodo (processos controlados pelo transporte de massa). Os íons prata são deslocados por uma diferença de potencial elétrico estabelecida no experimento.

Um dos objetivos do presente trabalho é obter uma metodologia para o estudo teórico em nível DFT desses eletrodos, e se tratando de um sistema policristalino, a abordagem de ondas planas com condições periódicas de contorno e método de pseudopotenciais é o mais adequado para esse tratamento. Os cálculos foram realizados nos pacote Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI, 2009). Os cálculos realizados neste trabalho foram de estrutura cristalina (parâmetros de rede) e eletrônica (estrutura de bandas e densidade de

estados) das redes de sulfetos de chumbo e prata nas redes perfeitas (puras) e nas redes com defeitos, sejam estes defeitos formados pela presença de impurezas de “átomos estranhos” no interstício das redes ou pelos defeitos intersticiais formados nas redes gerando vacâncias no sistema cristalino.

Outra abordagem feita neste trabalho foi o estudo teórico da difusão de íons prata nos interstícios das redes de: (a) sulfeto de chumbo dopada por prata, (b) sulfeto de prata dopada por chumbo e (c) sulfeto de prata com defeitos intersticiais formadores de vacâncias na estrutura. Os caminhos de difusão foram obtidos com o método *Climbing-Image Nudged Elastic Bands* (CI-NEB) e suas barreiras de ativação calculadas foram respectivamente: (a) 0.54 eV, (b) 0.057 eV e (c) 0.38 eV.

Os cálculos de densidade de estados nas redes (a), (b) e (c) mostraram que essas estruturas com defeitos na rede cristalina provocam poucas alterações no gap direto das redes, o que significa que estas têm pouca influência na condutividade eletrônica do sistema, enquanto a presença de impurezas de chumbo na rede de sulfeto de prata (b) provoca uma estrutura praticamente não ativada para a migração de íons prata na rede cristalina de Ag_2S , gerando dessa forma um caminho de condução eletrônica através do transporte de íons na rede.

Abstract:

Lead sulfide (PbS, galena) has FCC structure with lattice constant 5.9362 Å while silver sulfide (Ag₂S, acantita) has monoclinic structure and lattice parameters $a = 4.231$ Å, $b = 6.930$ Å, $c = 9.526$ Å, $\beta = 125.48^\circ$. Lead sulfide is a semiconductor material with a direct band gap at the L point of the reciprocal lattice experimentally measured around 0.30 eV, while the silver sulfide is an insulating material with a direct band gap at the gamma point of the reciprocal lattice experimentally determined around 1.2 eV.

During the preparation of ion selective electrodes (sensitive to Pb²⁺) with a solid membrane of mixed lead sulfide and silver sulfide, the sulfide structure presents defects by the absence of one of the atoms, thus creating vacancies. Lead and silver sulfides can be used as a matrix for a solid-state electrode. Martinhon et. al. (MARTINHON, 2006) studied ion-selective electrodes using the technique of electrochemical impedance spectroscopy and the impedance diagrams showed two capacitive arcs: one at high frequencies related to the charge transfer resistance at the interface between the membrane of the electrode and the electrolyte solution whilst the capacitive arc at low frequencies was associated with the process of diffusion of silver ions in the electrode membrane. The silver ions are displaced by an electric potential difference established in the experiment.

The goal of this work is to obtain a methodology for the theoretical study on DFT level of these electrodes, and being the case of a polycrystalline system, plane waves approach with periodic boundary conditions and the method of pseudopotentials is the most suitable for this treatment. Calculations were performed in the Quantum ESPRESSO package (GIANNOZZI, 2009). The calculations performed in this work were of crystal structure (lattice parameters) and electronic structure (band structure and density of states) on the lattices of lead sulphide and silver sulphide in perfect lattice (pure) and on the lattice with defects, being these defects caused by impurities of "strange atoms" in the

interstitium of the lattice or being interstitial defects generating vacancies in the crystal system.

Another approach taken in this work was the theoretical study of the diffusion of silver ions in the interstices of the following lattices: (a) lead sulfide doped with silver, (b) silver sulfide doped with lead and (c) silver sulfide with interstitial defects forming vacancy in the structure. The diffusion paths were obtained with the Climbing-Image nudged Elastic Bands (CI-NEB) method and its calculated activation barriers were: (a) 0.54 eV, (b) 0.057 eV and (c) 0.38 eV.

The calculation of the density of states on the structures (a), (b) and (c) has shown that these structures with lattice defects provides little changes in the direct band gap of the lattices, which means that they have little influence on the electronic conductivity of the system while the presence of impurities of lead in the silver sulfide (structure b) leads to an almost barrierless migration path of silver ions in the crystal lattice of Ag_2S , thus generating an ionic conduction path through the transport of silver ion on the sulphide membrane.

ÍNDICE

1. Introdução.....	15
1.1. Motivação.....	15
1.2. Fundamentos de Física do Estado Sólido.....	18
1.2.1. A Rede de Bravais.....	18
1.2.2. A Rede Recíproca.....	22
1.2.3. O Potencial Periódico.....	24
1.2.4. O Teorema de Bloch.....	25
1.2.5. Estrutura eletrônica e aspectos importantes sobre o teorema de Bloch.....	25
1.2.6. Densidade de Estados (DOS).....	30
1.3. Aspectos Computacionais.....	31
1.3.1. Teoria do funcional da Densidade (DFT).....	31
1.3.2. Aproximação do Pseudopotencial.....	34
1.4. Aproximação de Born-Oppenheimer.....	39
1.5. Otimização de Geometria.....	41
1.6. Nudged Elastic Bands (NEB).....	42
2. Revisão Bibliográfica.....	46
3. Objetivo.....	56
4. Desenvolvimento.....	57
5. Conclusões.....	77
6. Referências.....	79

Lista de Figuras:

- Figura-1. Difrátogramas de pó dos sulfetos de chumbo, sulfeto de prata, pastilha e sulfeto de chumbo e prata $\text{PbS/Ag}_2\text{S}$ (MARTINHON, 2006). **Página 16.**
- Figura-2. Rede de Bravais cúbica simples tridimensional. **Página 19.**
- Figura-3. Diferentes maneiras de se definir uma célula unitária para uma rede de Bravais bidimensional simples. **Página 20.**
- Figura-4. Rede cúbica de face centrada (FCC), célula convencional e célula primitiva. **Página 21.**
- Figura-5. Construção de uma célula de Wigner-Seitz para uma rede de Bravais bidimensional. **Página 22.**
- Figura-6. Célula de Wigner-Seitz para uma rede cúbica de face centrada (FCC). **Página 22.**
- Figura-7. Diagrama ilustrativo que exemplifica as bandas dos níveis eletrônicos ocupados e vazios. **Página 29.**
- Figura-8. Pseudofunção de onda Ψ^{PS} (tracejada) e o pseudopotencial V^{PS} (tracejada) se igualando à função de onda Ψ^{AE} e o potencial V^{AE} de todos os elétrons acima do raio de corte r_{cut} . **Página 38.**
- Figura-9. Diagrama de forças e um esquema ilustrativo do método de bandas elásticas com duas trajetórias deslocadas por “image sagging” e “corner cutting”. **Página 45.**
- Figura-10. Rede de Ag_2S com os átomos de prata octaédrico Ag(1) e tetraédrico Ag(2) (KASHIDA, 2003). **Página 47.**
- Figura-11. Bandas do $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ calculado em um caminho conectando os pontos de alta simetria. A linha horizontal tracejada mostra o nível de Fermi (KASHIDA, 2003). **Página 48.**
- Figura-12. DOS calculado com funcional LDA para $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (KASHIDA, 2003). **Página 49.**

Figura-13. (a) Densidade de estados total (DOS) das redes de Ag_2S perfeita, octaédrica e tetraédrica; (b) densidade de estados parcial (PDOS) dos estados S s,p das redes de Ag_2S perfeita, octaédrica e tetraédrica; (c) densidade de estados parcial (PDOS) do estado Ag d das redes de Ag_2S perfeita, octaédrica e tetraédrica (d) Diferença entre a densidade de estados total da rede de Ag_2S perfeita com os casos de vacâncias tetraédrica e octaédrica (WANG, 2008).

Página 51.

Figura-14. Estrutura de bandas para PbS calculado usando funcional GGA-PBE (OERTZEN, 2005). **Página 52.**

Figura-15. Densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) para o PbS. A energia do nível de Fermi foi transladada para o zero. **Página 53.**

Figura-16. (a) estrutura de bandas e (b) DOS da rede de PbS perfeita (CHEN, 2011). **Página 54.**

Figura-17. Densidade de estados (DOS) da galena com impureza de Ag (CHEN, 2011). **Página 55.**

Figura-18. Célula convencional do PbS otimizada. Átomo de chumbo em roxo e enxofre em amarelo. **Página 58.**

Figura-19. Célula convencional do sulfeto de prata otimizada. Átomo de prata em roxo e o átomo de enxofre em amarelo. **Página 59.**

Figura-20. Estrutura de bandas do PbS calculado com pseudopotencial *ultrasoft* e funcional GGA (A linha tracejada mostra o nível de Fermi). **Página 60.**

Figura-21. Estrutura de bandas do Ag_2S calculado com pseudopotencial *ultrasoft* e funcional GGA (A linha tracejada mostra o nível de Fermi). **Página 61.**

Figura-22. Supercélula de sulfeto de chumbo dopada com átomos de prata. **Página 63.**

Figura-23. Gráfico da energia eletrônica nas sete imagens geradas no CINEB. **Página 64.**

Figura-24. As sete imagens para o caminho de difusão da prata na rede de PbS. **Página 65.**

Figura-25. Densidade de estados das estruturas de sulfeto de chumbo sem defeito e com impureza de prata. **Página 67.**

Figura-26. Supercélula de sulfeto de prata dopada com chumbo. **Página 68.**

Figura-27. Gráfico da energia eletrônica por imagens na rede de sulfeto de prata dopada com chumbo. **Página 69.**

Figura-28. As sete imagens geradas pelo CINEB da rede de sulfeto de prata dopada com chumbo. **Página 70.**

Figura-29. Densidade de estados para as redes de sulfeto de prata puro e dopado com chumbo. **Página 72.**

Figura-30. Supercélula de Ag_2S com imperfeição intersticial. A prata que fará o caminho de migração está marcada de verde. **Página 73.**

Figura-31. Gráfico da energia eletrônica por imagem na rede de Ag_2S com imperfeição de interstício. **Página 74.**

Figura-32. Imagens geradas no cálculo CINEB para a migração da prata em uma supercélula de Ag_2S com imperfeição intersticial. **Página 75, 76.**

Lista de Tabelas.

Tabela-1. Dados cristalográficos do β -Ag₂S (SADANAGA, 1967). **Página 46.**

Tabela-2. Parâmetros de rede calculados e experimentais do sulfeto de prata. **Página 58.**

Siglas:

CI-NEB: Climbing image nudged elastic bands

DFT: Density Funcional Theory

FCC: face-centered cubic

GGA: Generalized Gradient Approximation

HF: Hartree-Fock

KS: Kohn-Sham

LDA: Local Density Approximation

MPI: Modelos de partícula independente

NEB: Nudgged-elastic band

PBE: Funcional de troca e correlação de Perdew, Burke e Ernzerhof

PW: Plane waves

PWscf: Plane waves self-consistent field

QUANTUM Espresso: Pacote de programas para cálculos periódicos em nível
DFT

SCF: Self-Consistent Field

US: Ultra soft

EX: exchange-correlation.

1. Introdução

1.1. Motivação

No trabalho de tese de Martinhon (MARTINHON, 2006) foi reportado um estudo da difusão em membranas sólidas iônicas através da técnica espectroscopia de impedância eletroquímica. Os sistemas de interesse foram eletrodos íon seletivos, mais especificamente, eletrodo de membrana sólida policristalinas de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PbS}$. Tais eletrodos são seletivos a íons Pb^{2+} .

Uma mistura 1:1 de sulfeto de prata/sulfeto de chumbo foi utilizada para produzir uma membrana que compõe o eletrodo de íon seletivo. As membranas foram preparadas em diferentes espessuras (0.8 mm; 1.2 mm, 1.4mm e 1.7mm) e as medidas também foram realizadas variando a concentração de eletrólito $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (10^{-4} mol/L, 10^{-3} mol/L, 10^{-2} mol/L e 10^{-1} mol/L). O contato elétrico com o circuito foi feito com um fio de prata e dessa maneira, forma-se o par redox Ag^+/Ag .

Alguns detalhes sobre o modo como os eletrodos de membrana sólida policristalinas de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PbS}$ foram sintetizados (MARTINHON, 2006) são de extrema importância para a construção das estruturas que foram modeladas nesse trabalho de conclusão de curso. As membranas sólidas de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PbS}$ preparadas para as medições eletroquímicas foram sintetizadas em temperatura ambiente através das etapas:

- Borbulha-se gás ácido sulfídrico (H_2S) em água deionizada de modo a formar uma solução saturada do mesmo. O fluxo de gás deve ser mantido constante.
- Em seguida soluções de nitrato de chumbo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, e nitrato de prata, AgNO_3 , foram gotejadas sobre a solução saturada de H_2S para garantir a co-precipitação de ambos os sulfetos.

Após a precipitação dos sulfetos, ambos foram analisados por difração de raios-X de pó.

A Figura-1 mostra os difratogramas de pó dos sulfetos de chumbo (azul), sulfeto de prata (vermelho), pastilha (verde) e sulfeto de chumbo e prata PbS/Ag₂S (preto).

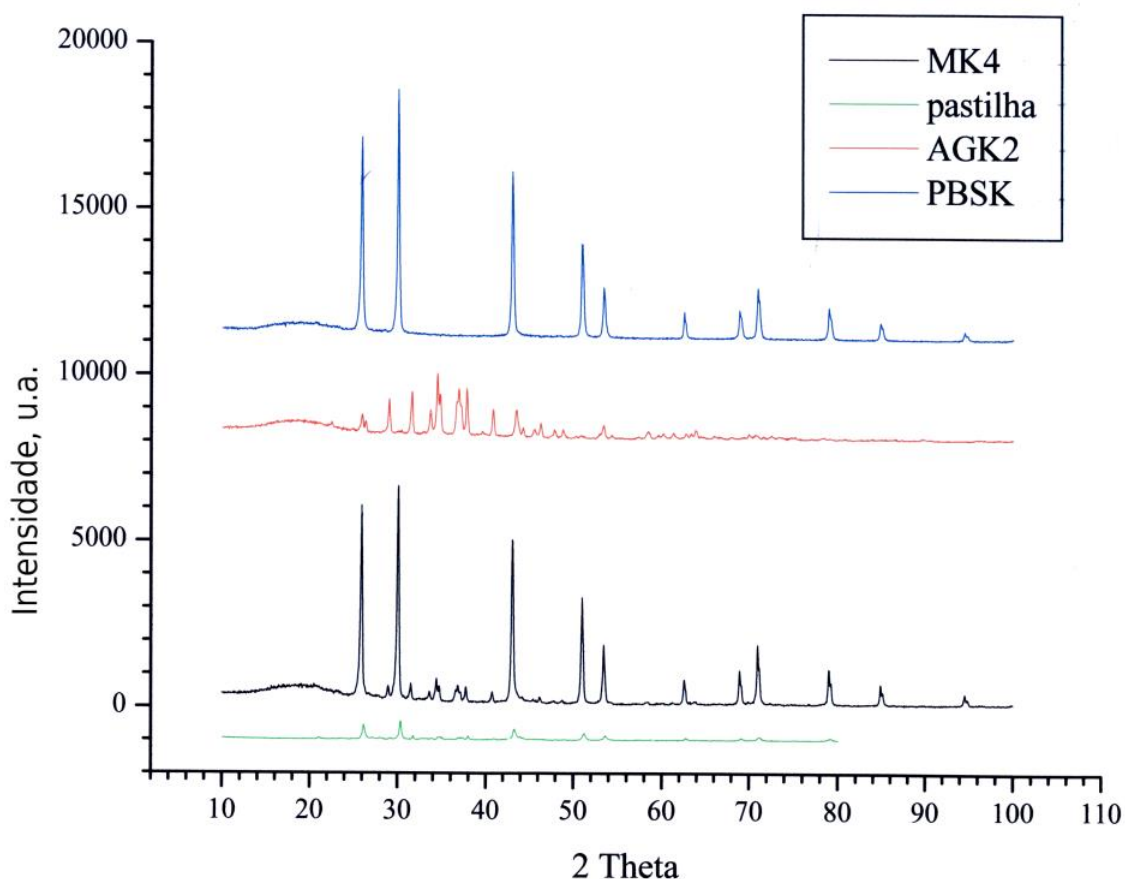


Figura-1 – Difratogramas de pó dos sulfetos de chumbo, sulfeto de prata, pastilha e sulfeto de chumbo e prata PbS/Ag₂S (MARTINHON, 2006).

Por comparação o difratograma sugere que o sólido composto pela mistura dos sulfetos de chumbo e prata (linha preta) é uma sobreposição das

redes cristalinas dos sulfetos de chumbo e prata separados. Isso significa que o padrão do difratograma de Raio-X da mistura PbS/Ag₂S indica que as redes cristalinas do sulfeto de chumbo, que é cúbica de face centrada (FCC, *face centered cubic*), e sulfeto de prata, que é monoclinica, não se misturam, conservando as características estruturais de cada rede cristalina. Conseqüentemente a membrana policristalina é uma sobreposição de duas fases sólidas bem distintas.

A forma de síntese desses eletrodos mistos (coprecipitação) aumenta a probabilidade de formação de defeitos do tipo vacância na estrutura das duas fases (esses defeitos aumentam a entropia do sistema). Impurezas também são prováveis, íons prata na estrutura do PbS ou íons chumbo na estrutura do Ag₂S. Esses íons são aprisionados via controle cinético durante a formação de ambas as fases.

Tais defeitos são apenas considerados como perturbações na estrutura do sólido, e sendo uma perturbação na fase sólida, a técnica de difração de Raio-X de pó, não tem resolução para detectar essas perturbações na rede porque essas, por serem perturbações, acontecem com pouca frequência na fase do sólido estudado.

Os diagramas de impedância reportados na tese (MARTINHON, 2006), mostram dois arcos capacitivos, o arco em alta frequência é associado à transferência de carga na interface membrana/solução eletrolítica e o arco capacitivo em baixas frequências foi associado ao processo de difusão de íons Ag⁺ no interior da membrana. Portanto, para fortalecer essa hipótese, foram considerados apenas processos de difusão de íons Ag⁺ na rede de sulfeto de chumbo, e na rede de sulfeto de prata.

1.2. Fundamentos de física do estado sólido

1.2.1. A rede de Bravais

Quando o sólido apresenta um arranjo periódico espacial de seus átomos, ele é dito um sólido cristalino. O arranjo periódico no qual as unidades atômicas do sólido estão dispostas corresponde a sua rede de Bravais. O conceito da rede de Bravais é fundamental na descrição do sistema cristalino, e a seguir será feita uma breve discussão sobre as redes de Bravais.

Uma rede de Bravais é definida como o arranjo infinito de pontos discretos dispostos homogeneamente de forma que todos os pontos da rede são equivalentes. A rede de Bravais tridimensional é constituída pelos vetores \mathbf{R} da seguinte forma (ASHCROFT, 2011):

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (1)$$

Nessa definição, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são os vetores da base que geram a rede e n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros. Qualquer ponto na rede de Bravais é uma combinação linear (com coeficientes inteiros) de vetores de base \mathbf{a}_i para $i = 1, 2, 3$.

Os vetores \mathbf{a}_i são chamados de *vetores primitivos* e se estendem por toda a rede. Qualquer translação de um vetor da rede de Bravais, $\mathbf{R} = \sum n_i\mathbf{a}_i$, gera um ponto que é idêntico ao ponto anterior devido à simetria translacional da rede.

A figura abaixo mostra uma rede de Bravais cúbica simples tridimensional. Os vetores primitivos \mathbf{a}_i nesse caso são ortogonais com mesmo módulo.

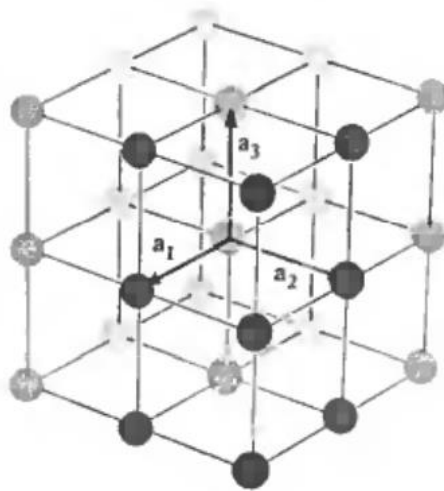


Figura-2 – Rede de Bravais cúbica simples tridimensional.

Como todos os pontos da rede de Bravais são equivalentes, a rede precisa ser considerada infinita, porém os cristais não são infinitos. Entretanto as dimensões do tamanho das faces de um cristal são muito maiores e podem ser consideradas infinitas se comparadas com a dimensão dos vetores primitivos que são da ordem de grandeza atômica. Além disso, garantimos a periodicidade do cristal devido as condições de contorno periódicas na resolução das equações de Kohn-Sham.

Outro ponto importante a ser discutido quando se estuda a estrutura cristalina é o conceito de célula unitária e célula unitária primitiva.

Dentro da rede cristalina, qualquer volume do espaço que quando transladado por um vetor da rede de Bravais, $\mathbf{R} = \sum n_i \mathbf{a}_i$, que preencha todo o espaço sem se sobrepor ou deixar espaços vazios chama-se *célula unitária primitiva* da rede. A *célula unitária primitiva* é a célula unitária que contém apenas um ponto da rede de Bravais. A maneira de determinar a célula unitária de uma determinada rede não é unívoca. A Figura-3 abaixo mostra quatro

maneiras de se definir uma célula unitária para uma rede de Bravais bidimensional simples.

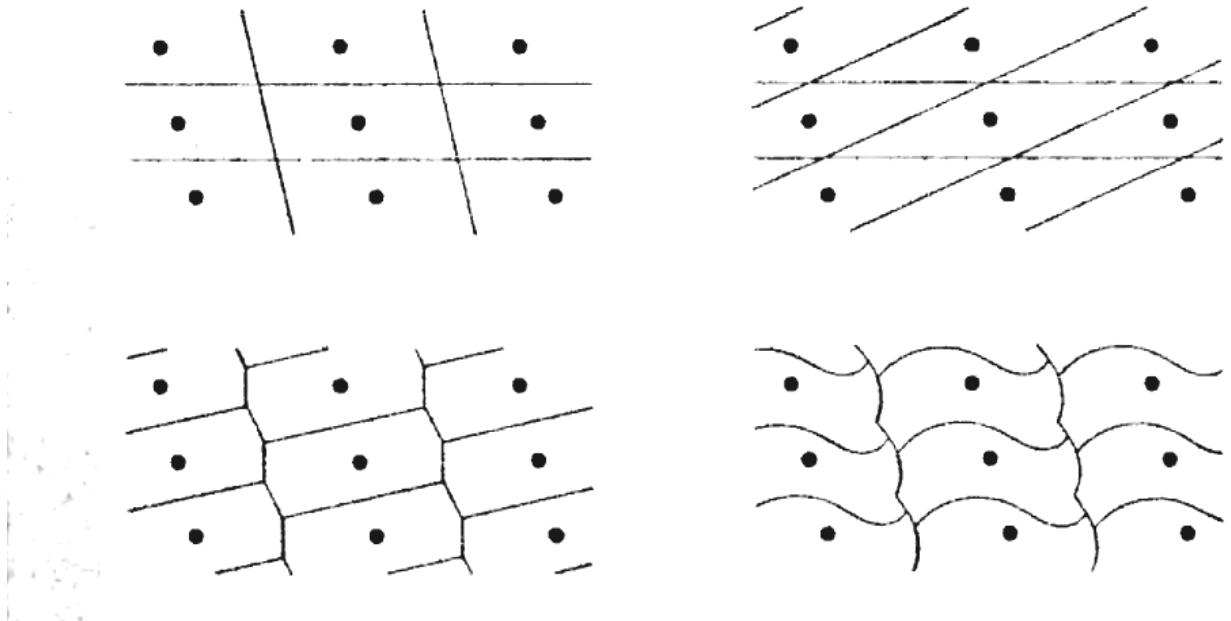


Figura-3—Diferentes maneiras de se definir uma célula unitária para uma rede de Bravais bidimensional simples.

Embora a escolha da célula unitária de uma rede não seja univocamente determinada, é importante que a célula unitária escolhida tenha a simetria completa da sua rede de Bravais. A figura-4 mostra as células de uma rede cúbica de face centrada (FCC). A *célula primitiva* formada pelos vetores primitivos da rede FCC está sombreada e contém apenas um ponto da rede, essa célula não tem a simetria completa da rede de Bravais. A *célula convencional* que contém quatro pontos da rede é o cubo que tem quatro vezes o tamanho da célula primitiva (sombreada), essa célula tem toda a simetria da rede FCC.

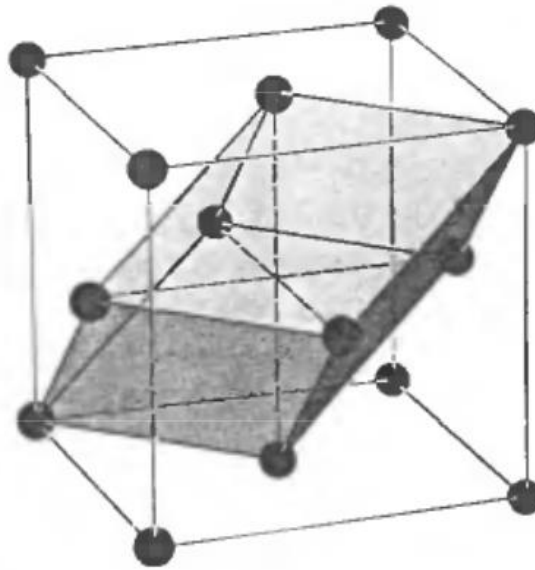


Figura-4 - Rede cúbica de face centrada (FCC), célula convencional e célula primitiva (sombreada).

É possível sempre escolher uma célula primitiva com a simetria da rede de Bravais, a célula mais comum desse tipo é a *célula de Wigner-Seitz*.

A célula de Wigner-Seitz em torno de um ponto de rede é a região do espaço mais próxima daquele ponto do que de qualquer outro ponto. A célula de Wigner-Seitz é tão simétrica quanto a rede de Bravais. A figura-5 ilustra a construção de uma célula de Wigner-Seitz para uma rede de Bravais bidimensional, nesse exemplo o ponto central que pertence à célula é conectado aos seus pontos vizinhos mais próximos por linhas tracejadas e essas linhas são cortadas por planos perpendiculares e a célula é formada pelo menor poliedro que contenha esses planos.

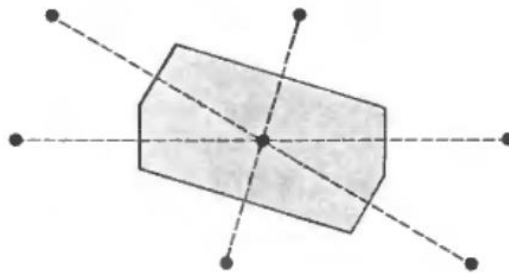


Figura-5 - Construção de uma célula de Wigner-Seitz para uma rede de Bravais bidimensional.

A Figura-6 mostra a célula de Wigner-Seitz para uma rede cúbica de face centrada (FCC).

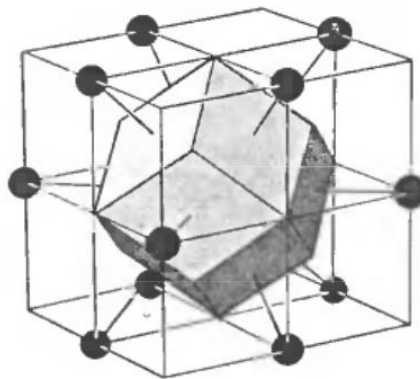


Figura-6. Célula de Wigner-Seitz para uma rede cúbica de face centrada (FCC).

1.2.2. A rede de Recíproca.

A rede recíproca tem um papel muito importante no estudo de estruturas periódicas. Seu conceito surge naturalmente no estudo da difração de raios-X em cristais, uma vez que as medidas realizadas são mais facilmente interpretadas à luz do espaço recíproco. Aplica-se a transformada de Fourier

para transformar as funções de densidade eletrônica do espaço recíproco para o espaço direto.

Será feito a seguir uma breve discussão sobre algumas características importantes da rede recíproca.

Seja um conjunto de pontos $\mathbf{R} = \sum n_i \mathbf{a}_i$ de uma rede de Bravais (também chamada de rede direta), e uma família de ondas planas, $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$, o conjunto de vetores que caracterizam a rede recíproca são os vetores \mathbf{K} que satisfazem as equações:

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (2)$$

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad (3)$$

\mathbf{K} é o vetor de translação da rede recíproca.

Essas ondas possuem periodicidade da rede de Bravais, ou seja, a translação de por um vetor da rede de Bravais resulta em uma mesma onda plana (equação 2). É importante ressaltar que uma rede recíproca é definida referente a uma rede direta particular.

Então, define-se a rede recíproca como uma rede de Bravais composta pelos vetores primitivos \mathbf{b}_i tal que $\mathbf{K} = \sum k_i \mathbf{b}_i$. Comparando a equação 3 com a formula de Euler, $e^{i2\pi n} = 1$, onde n é um inteiro, obtemos a relação $\mathbf{K}\cdot\mathbf{R} = 2\pi n$, e também obtemos a equação 4:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (4)$$

Onde δ_{ij} é o delta de Kronecker:

$$\delta_{ij} = 0, \text{ se } i \neq j \quad (5)$$

$$\delta_{ij} = 1, \text{ se } i = j \quad (6)$$

O algoritmo explícito para a construção dos vetores que compõem a rede recíproca a partir dos vetores da rede direta é mostrado abaixo (ASHCROFT, 2011).

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{a_2 a_3}{a_1 \cdot (a_2 a_3)} \quad (7)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{a_3 a_1}{a_1 \cdot (a_2 a_3)} \quad (8)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{a_1 a_2}{a_1 \cdot (a_2 a_3)} \quad (9)$$

Se V é o volume de uma célula unitária primitiva da rede direta, então a célula unitária da rede recíproca tem um volume $(2\pi)^3/V$.

A célula primitiva de Wigner-Seitz da rede recíproca é conhecida como *primeira zona de Brillouin*.

1.2.3. O potencial periódico

Devido a organização periódica dos íons em um cristal, o potencial desse sistema cristalino também será uma função periódica e a periodicidade do potencial será a mesma da rede de Bravais do sistema:

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \quad (10)$$

Para todos os vetores \mathbf{R} da rede de Bravais.

Sendo assim, na aproximação dos elétrons independentes, a interação de um elétron com o potencial gerado pelos núcleos atômicos da rede cristalina pode ser representado por um potencial efetivo $U(\mathbf{r})$. Cada elétron obedece a uma equação monoeletrônica de Schrodinger com potencial periódico.

1.2.4. O teorema de Bloch

As autofunções do Hamiltoniano monoelétrônico $\hat{H} = \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r})$ são representadas por uma onda plana multiplicada por uma função, u_{nk} , com periodicidade da rede de Bravais (ASHCROFT, 2011).

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (11)$$

Onde,

$$u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (12)$$

Se verifica que:

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \cdot \Psi_{nk}(\mathbf{r}) \quad (13)$$

O vetor \mathbf{k} é um número quântico característico da simetria translacional do sistema.

Onde n é o *índice de bandas*, que surge pelo fato de existirem vários autoestados independentes para cada vetor \mathbf{k} , que é um vetor da *primeira zona de Brillouin*. Esse fato será melhor abordado no tópico seguinte.

1.2.5. Estrutura eletrônica e aspectos importantes sobre o teorema de Bloch

Sejam os vetores \mathbf{k} do espaço recíproco e \mathbf{K} um vetor de translação da rede recíproca, \mathbf{k}' e \mathbf{k} são equivalentes se:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}$$

Neste caso, segue que:

$$e^{i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$$

Para todo vetor \mathbf{R} da rede direta porque, $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1$.

Como consequência, as funções de onda $\Psi_{\mathbf{k}}$ e $\Psi_{\mathbf{k}'}$ satisfazem as mesmas condições de contorno, tem os mesmos caracteres de representação irredutível e podem descrever o mesmo estado monoelétrônico. Então o autovalor de energia $E_{\mathbf{k}}$ pode ser considerado uma função multivalente de \mathbf{k} cujo domínio é a primeira zona de Brillouin (CANUTO, 2004).

Visto que \mathbf{k} e $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ são equivalentes e possuem os mesmos caracteres da representação irredutível, é conveniente que a escolha dos vetores da rede recíproca sejam os vetores da primeira zona de Brillouin. Esta é uma convenção muito utilizada e é conhecida como *esquema de redução à primeira zona de Brillouin*.

A condição de contorno aplicada aos vetores de onda em um sistema periódico, em que \mathbf{a}_i são os três vetores primitivos e com um número total de células primitivas $N=(N_1 \times N_2 \times N_3)$ é a seguinte:

$$\Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{N}_i \mathbf{a}_i) = \Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (15)$$

Portanto a forma dos vetores de onda permitidos é (ASHCROFT, 2011):

$$\mathbf{k} = \sum_i \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i, \quad m_i \text{ inteiro} \quad (16.1)$$

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{b_1 \cdot (b_2 \times b_3)}{N} \quad (16.2)$$

Dessa forma, o volume do espaço \mathbf{k} permitido por valor de \mathbf{k} é o volume do paralelepípedo com arestas b_i/N_i .

$$\Delta \mathbf{k} = (2\pi)^3 / N \quad (16.2)$$

No caso real onde o número de células unitárias do cristal (N) é muito grande, $\Delta \mathbf{k}$ se reduz a praticamente um ponto.

O número de vetores \mathbf{k} na primeira zona de Brillouin é limitado pelo número de células unitárias do cristal. Portanto, em um cristal real, é válida a aproximação de se considerar os vetores \mathbf{k} contínuos.

Dessa maneira, o resultado prático da condição de contorno de Born-von Karman aplicada é que *‘O número de vetores \mathbf{k} na primeira zona de Brillouin é igual ao número de células unitárias no cristal’*.

Os vetores de onda na eq. (11) podem ser escritos como uma expansão de todas as ondas planas que satisfazem a condição de contorno de Born-von Karman.

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (17)$$

O potencial, $U(\mathbf{r})$, como é uma função com a periodicidade da rede, $U(\mathbf{r})$ pode ser escrito como uma expansão em um serie de Fourier.

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \quad (18)$$

Os coeficientes de Fourier, $U_{\mathbf{K}}$, são determinados a partir de $U(\mathbf{r})$ pela seguinte relação (transformada de Fourier):

$$U_{\mathbf{K}} = V^{-1} \int_{\text{célula}} d\mathbf{r} \cdot e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \quad (19)$$

Aplicando as equações (17) e (18) na equação de Schroedinger,

$$\sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q}} \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{q}^2 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{K} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q}} \epsilon e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (20.1)$$

Se \mathbf{K} é um vetor de translação qualquer da rede recíproca, os vetores \mathbf{q}' e \mathbf{q} são equivalentes quando $\mathbf{q}' = \mathbf{q} + \mathbf{K}$, e nesse caso $\mathbf{q}' - \mathbf{K} = \mathbf{q}$. Fazendo essa substituição para a expansão do potencial:

$$\sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{K} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} C_{(\mathbf{q}' - \mathbf{K})} e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}} \quad (20.2)$$

Substituindo (20.2) em (20.1).

$$\sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q}} \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{q}^2 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}} C_{(\mathbf{q}' - \mathbf{k})} e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q}} \varepsilon e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (20.3)$$

Considerando a equivalência entre $e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}}$ e $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$:

$$\sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{q}^2 - \varepsilon \right) C_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}} C_{(\mathbf{q}' - \mathbf{k})} \right\} = 0 \quad (21)$$

Como as ondas planas na equação (17) formam um conjunto ortogonal, os coeficientes da expansão na equação (21) se anulam, então:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{q}^2 - \varepsilon \right) C_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}} C_{(\mathbf{q}' - \mathbf{k})} = 0 \quad (22)$$

Agora escrevendo \mathbf{q} como, $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$ e $\mathbf{q}' = \mathbf{k} - \mathbf{K}'$ onde \mathbf{K} e \mathbf{K}' são vetores da rede recíproca escolhidos para que \mathbf{k} fique na primeira zona de Brillouin.

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2 - \varepsilon \right) C_{(\mathbf{k} - \mathbf{K})} + \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}} C_{(\mathbf{k} - \mathbf{K}' - \mathbf{K})} = 0 \quad (23.1)$$

Em (23.1), os vetores da rede recíproca, \mathbf{K} e \mathbf{K}' , são escolhidos de forma que $\mathbf{K}' + \mathbf{K} = \mathbf{K}$. Então a equação (23.1) se torna:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2 - \varepsilon \right) C_{(\mathbf{k} - \mathbf{K})} + \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}} C_{(\mathbf{k} - \mathbf{K})} = 0 \quad (23.2)$$

Para \mathbf{k} fixo na primeira zona de Brillouin, os coeficientes para qualquer \mathbf{k} na primeira zona de Brillouin na expansão são aqueles nos quais diferem de \mathbf{k} por um vetor da rede recíproca.

$$C_{\mathbf{k}}, C_{\mathbf{k} - \mathbf{K}}, C_{\mathbf{k} - \mathbf{K}'}, C_{\mathbf{k} - \mathbf{K}''} \dots$$

Portanto a expansão da equação (17) se torna:

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{(\mathbf{k} - \mathbf{K})} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left(\sum_{\mathbf{k}} C_{(\mathbf{k} - \mathbf{K})} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \right) \quad (24)$$

$$u(\mathbf{r}) = \left(\sum_{\mathbf{k}} C_{(\mathbf{k} - \mathbf{K})} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \right) \quad (\text{comparado com a equação 12})$$

Acabamos de verificar que para cada \mathbf{k} existem varias soluções para a equação de Schroedinger. A equação (23.2) tem infinitas soluções para cada vetor de onda \mathbf{k} contido no volume finito da primeira zona de Brillouin. Para se rotular esse autovalores que são discretamente espaçados se adiciona o indice n às autofunções da equação (24).

$$\Psi_{\mathbf{k}} \rightarrow \Psi_{n,\mathbf{k}}$$

Os autovalores da equação de Schroedinger fornecem uma descrição dos niveis de energia monoelétronicos em um potencial periódico, $\epsilon_{n,\mathbf{k}}$ ou $\epsilon_n(\mathbf{k})$, que são também funções periódicas com a periodicidade da rede recíproca.

$$\epsilon_{n, (\mathbf{k}+\mathbf{K})} = \epsilon_{n,\mathbf{k}}$$

As informações extraídas desses autovalores é o que chamamos de *estrutura de banda* do sólido. Para cada n , o conjunto de níveis eletrônicos $\epsilon_{n,\mathbf{k}}$ é chamado de banda de energia. A Figura-7 mostra um diagrama que exemplifica as bandas dos níveis eletrônicos ocupados e vazios. O *gap*, que é a energia necessária para um elétron da banda ocupada de valência ser promovido para uma banda não ocupada (de condução), é grande para materiais isolantes, pequeno para semicondutores (pequeno o suficiente para haver excitação eletrônica com energia da ordem de $k_B T$) e inexistente para condutores.

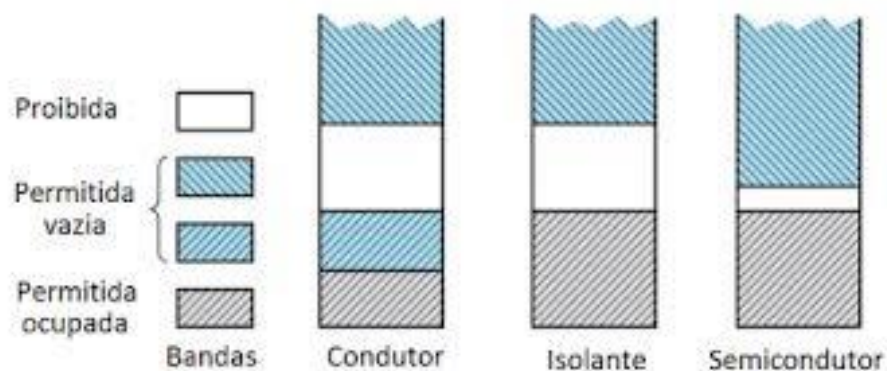


Figura-7 - Diagrama ilustrativo que exemplifica as bandas dos níveis eletrônicos ocupados e vazios.

1.2.6. Densidade de Estados

A densidade de estados é definida através de uma função $g_n(\epsilon)$, que é a densidade de níveis na n -ésima banda por energia. Observando que:

$$g_n(\epsilon) = (2/V) \times \{\text{número de vetores de onda permitidos na } n\text{-ésima banda na faixa } \epsilon \text{ e } \epsilon + d\epsilon\}$$

Portanto,

$$g_n(\epsilon) = \frac{2}{V} \frac{dN}{d\epsilon} \quad (25).$$

Onde V é o volume da célula e o fator 2 é para contar o número de ocupação permitido para uma banda que é de dois elétrons.

A densidade de estados total é o somatório sobre todas as bandas.

$$g(\epsilon) = \sum_n g_n(\epsilon) \quad (26)$$

No limite de um cristal de grandes dimensões, o que geralmente é o caso, os valores permitidos de \mathbf{k} (equação 16.1) se tornam muito próximos, e são tratados como um espaço contínuo. Então o somatório é substituído pela integral a seguir (ASHCROFT, 2011):

$$g(\epsilon) = \int_{\text{célula}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})) \quad (27)$$

Também é utilizada a densidade de estados projetada quando se quer avaliar o caráter da banda em relação ao momento angular orbital.

A densidade de estados projetada é definida como:

$$g_{nlm}(\epsilon) = \int_{\text{célula}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})) | \langle Y_{nlm} | \Psi_n \rangle |^2 \quad (28)$$

Onde Ψ_n é a função de onda Kohn-Sham e Y_{nlm} é o produto de uma função radial com o harmônico esférico (função de onda atômica).

1.3. Aspectos computacionais

1.3.1. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Na teoria do funcional da densidade (DFT, *density functional theory*), a energia é um funcional da densidade eletrônica, e esta, por sua vez é função apenas das variáveis x , y e z , desta forma, o problema fica reduzido a três variáveis.

A densidade eletrônica pode ser escrita como:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N-1})|^2 d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_{N-1} \quad (29)$$

O número total de elétrons é a integral no volume da densidade eletrônica.

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (30)$$

Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) deduziram dois teoremas que possibilitam o tratamento de sistemas polieletrônicos a partir da densidade eletrônica.

O primeiro teorema diz que: “A energia do estado fundamental é um funcional apenas da densidade eletrônica e o potencial externo define completamente o Hamiltoniano do sistema.”

O segundo teorema afirma que: “O valor do funcional da energia do estado fundamental atinge o valor mínimo apenas quando a densidade do sistema é idêntica a densidade eletrônica real do estado fundamental.”

Sabe-se que o valor médio de uma observável quanto-mecânica é obtido através do seu operador correspondente, \hat{O} , operando sobre a função de onda Ψ .

$$O[\rho_0] = \langle \Psi[\rho_0] | \hat{O} | \Psi[\rho_0] \rangle \quad (31)$$

Definido o Hamiltoniano do sistema, de acordo com o primeiro teorema, podemos obter a energia como um funcional da densidade eletrônica:

$$E[\rho_0] = \langle \Psi[\rho_0] | \hat{H} | \Psi[\rho_0] \rangle \quad (32)$$

A partir do segundo teorema, se utiliza o método variacional para obter a energia do estado fundamental.

$$E[\rho_0] \leq E[\rho] \quad (33)$$

Onde ρ_0 é a densidade do estado fundamental e ρ é a densidade aproximada.

Utilizado o método variacional, se obtém o funcional de energia total (CAPELLE, 2006).

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (34.1)$$

$$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = \int v_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (34.2)$$

Onde $T[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional da energia cinética, $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ o funcional de interação entre os elétrons e $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ o potencial externo.

Khon e Sham (KOHN, 1965) propuseram uma decomposição dos funcionais em (34) onde o funcional da energia cinética é decomposto em dois funcionais, um considerando um sistema não interagente, $T_s[\rho]$ (*single particle*), e outro que representa a interação de todas as partículas de forma correlacionada, $T_c[\rho]$.

$$T[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + T_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (35)$$

A forma do funcional não interagente depende apenas dos orbitais Khon-Sham, ϕ^{KS} , (e da função de distribuição eletrônica para sistemas de camada aberta). Portanto o funcional não interagente é um funcional da densidade:

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\phi(\rho(\mathbf{r}))] \quad (36)$$

O funcional potencial de interação elétron-elétron, $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$, é dividido em três termos, sendo o primeiro o potencial de Hartree que descreve a interação

coulombiana (CANUTO, 2004), $V_H[\rho(\mathbf{r})]$, o segundo descreve os efeitos de troca, $V_x[\rho(\mathbf{r})]$, e o terceiro descreve os efeitos de correlação, $V_c[\rho(\mathbf{r})]$.

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_x[\rho(\mathbf{r})] + V_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (37)$$

O funcional de energia se torna:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + T_c[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_x[\rho(\mathbf{r})] + V_c[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}}\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (38)$$

Os funcionais que envolvem muitos corpos são agrupados em apenas um chamado funcional de troca e correlação:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = T_c[\rho(\mathbf{r})] + V_x[\rho(\mathbf{r})] + V_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (39)$$

Portanto, (38) fica reescrita como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}}\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (40)$$

Visto que a densidade de um sistema não interagente é função dos orbitais e $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ é um funcional da densidade, a minimização de (40) com relação à densidade pode ser feita através do método dos multiplicadores de Lagrange, os detalhes dessa dedução serão omitidos aqui e podem ser encontrados em (CANUTO, 2004).

A minimização da energia como funcional da densidade é feita através do método variacional. A equação de Khon-Sham em termos dos orbitais é uma equação de autovalor do operador de Khon-Sham, \mathbf{F}^{KS} , onde os autovalores são as energias dos orbitais de Khon-Sham, ϵ_i^{KS} :

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v^{\text{KS}} \right) \phi_i^{\text{KS}} = \epsilon_i^{\text{KS}} \phi_i^{\text{KS}} \quad (41)$$

Onde v^{KS} é o potencial Khon-Sham.

Reescrevendo em função do operador de Khon-Sham, \mathbf{F}^{KS} :

$$\mathbf{F}^{\text{KS}} \phi_i^{\text{KS}} = \epsilon_i^{\text{KS}} \phi_i^{\text{KS}} \quad (42)$$

O índice i foi adicionado a ϕ_i^{KS} porque se resolve a equação de autovalor em (41) para cada um dos N orbitais. Sendo assim, o problema agora se torna N equações de autovalor do operador \mathbf{F}^{KS} .

O potencial Kohn-Sham e o funcional de troca e correlação não possuem uma forma analítica conhecida. Existem algumas aproximações para os funcionais de troca e correlação, algumas delas são LDA (*Local Density Approximation*) e GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

1.3.2. Aproximação do pseudopotencial

Quando a equação (23) é resolvida, ela fornece os autovalores de energia para o sistema. Nesta equação, $\sum_{\mathbf{K}} U_{(\mathbf{K}-\mathbf{K})}$ é a expansão de Fourier do potencial periódico do sistema.

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} - \mathbf{K})^2 - \epsilon\right)C_{(\mathbf{k} - \mathbf{K})} + \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}}C_{(\mathbf{k} - \mathbf{K})} = 0 \quad (23)$$

O potencial cristalino dado por $U_{(\mathbf{k}-\mathbf{K})}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}}$ pode ser escrito como:

$$U_{(\mathbf{k}-\mathbf{K})} = V_{\text{ion}}(\mathbf{k} - \mathbf{K}) + V_{\text{H}}(\mathbf{k} - \mathbf{K}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{k} - \mathbf{K}) \quad (43)$$

Onde, $V_{\text{ion}}(\mathbf{k}-\mathbf{K})$ é o potencial de interação elétron-íon e íon-íon, $V_{\text{H}}(\mathbf{k}-\mathbf{K})$ é o termo de Hartree e $V_{\text{xc}}(\mathbf{k} - \mathbf{K})$ é o termo de troca e correlação.

Normalmente o número de ondas planas na expansão (24) é limitado pelo que é chamado de energia cinética de corte ou apenas energia de corte que é a parte da energia cinética do operador Hamiltoniano na equação (24), $(\mathbf{k} - \mathbf{K})^2$.

Com uma boa aproximação para $U_{(\mathbf{k}-\mathbf{K})}$ e uma expansão grande de ondas planas em (24), este método fornece bons resultados. O problema com a expansão de ondas planas é o da convergência.

Como os estados dos elétrons de caroço devem ser ortogonais aos estados de valência, a descrição apropriada para que houvesse convergência necessitaria de muitas ondas planas, isso junto com o fato de os estados de caroço serem muito localizados, então seria necessário um número muito grande de ondas planas para descrever adequadamente esses elétrons, de tal modo que inviabilizaria os cálculos para esses sistemas.

O método de pseudopotenciais foi proposto para resolver o problema de ter que usar uma expansão tão grande de ondas planas para se obter uma boa descrição do sistema. Seu desenvolvimento foi feito tomando como princípio o enfoque de *ondas planas ortogonalizadas* (OPW), onde foi proposta uma expansão envolvendo uma combinação linear de estados de caroço com ondas planas, de forma a reduzir o número de ondas planas (CANUTO, 2004).

O método de pseudopotenciais é discutido brevemente a seguir.

O operador de projeção para os orbitais de caroço $|\Psi_c(\mathbf{r})\rangle$ é escrito como:

$$\mathbf{P} = \sum_c |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| \quad (44)$$

O somatório é feito sobre todos os orbitais de caroço.

Uma onda plana ortogonalizada é escrita como:

$$|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle_{\text{OPW}} = (1 - \mathbf{P})|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle = |\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle - \sum_c |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle \quad (45)$$

Para simplificar o desenvolvimento, foi escrito $|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle$ como a onda plana com vetor de onda $\mathbf{k} - \mathbf{K}$. O orbital para um dado estado eletrônico i será uma combinação linear de OPW's.

$$\Psi_{ik}(\mathbf{r}) \equiv |ik\rangle = (1 - \mathbf{P}) \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} |\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle \quad (46)$$

Pode se verificar que essa expansão de OPW's em (46) são ortogonais aos orbitais de caroço, Ψ_c .

$$\langle\Psi_{c'}|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle_{\text{OPW}} = \langle\Psi_{c'}|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle - \sum_c \langle\Psi_{c'}|\Psi_c\rangle\langle\Psi_c|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle \quad (47.1)$$

$$\langle\Psi_{c'}|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle_{\text{OPW}} = \langle\Psi_{c'}|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle - \sum_c \delta_{c'c} \langle\Psi_c|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle \quad (47.2)$$

$$\langle \Psi_{c'} | \mathbf{k} - \mathbf{K} \rangle_{OPW} = \langle \Psi_{c'} | \mathbf{k} - \mathbf{K} \rangle - \langle \Psi_{c'} | \mathbf{k} - \mathbf{K} \rangle = 0 \quad (47.3)$$

Resolvendo a equação de Schroedinger utilizando essa expansão de ondas planas ortogonalizadas, $\Psi_{ik}(\mathbf{r}) \equiv |\mathbf{ik}\rangle$.

$$\hat{H} |\mathbf{ik}\rangle = \varepsilon_{ik} |\mathbf{ik}\rangle \quad (48)$$

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right) (1 - \mathbf{P}) \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} |\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle = \varepsilon_{ik} (1 - \mathbf{P}) \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} |\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle \quad (49)$$

$$\sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} \left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right) (1 - \mathbf{P}) |\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} \varepsilon_{ik} (1 - \mathbf{P}) |\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle \quad (50)$$

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right) |\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle - \left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U \right) \sum_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \mathbf{k} - \mathbf{K} \rangle = \varepsilon_{ik} |\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle - \sum_c \varepsilon_{ik} |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \mathbf{k} - \mathbf{K} \rangle \quad (51)$$

Observando que o segundo termo do lado esquerdo da equação (51) corresponde a:

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right) \sum_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \mathbf{k} - \mathbf{K} \rangle = \sum_c \varepsilon_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \mathbf{k} - \mathbf{K} \rangle \quad (52)$$

Usando (52) em (51):

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right) |\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle - \sum_c \varepsilon_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \mathbf{k} - \mathbf{K} \rangle = \varepsilon_{ik} |\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle - \sum_c \varepsilon_{ik} |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \mathbf{k} - \mathbf{K} \rangle \quad (53)$$

Rearranjando a equação (53):

$$\left[\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right) - \sum_c (\varepsilon_{ik} - \varepsilon_c) |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \right] |\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle = \varepsilon_{ik} |\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle \quad (54)$$

O que de maneira simplificada, se escreve:

$$[\hat{H} + \sum_c (\varepsilon_{ik} - \varepsilon_c) |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c|] |\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle = \varepsilon_{ik} |\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle \quad (55)$$

O somatório sobre todos os orbitais de caroço em (55) pode ser visualizado como um operador atuando em uma onda plana.

$$\mathbf{V}_R = \sum_c (\varepsilon_{ik} - \varepsilon_c) |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \quad (56)$$

Então, reescrevendo (55)

$$(\hat{H} + \mathbf{V}_R)|\mathbf{k}-\mathbf{K}\rangle = \varepsilon_{ik}|\mathbf{k}-\mathbf{K}\rangle \quad (57)$$

A equação (57) é uma equação de autovalor para estados de valência, ou seja, a parte suave da expansão OPW em (46) é autofunção para a equação de autovalor em (57). A parte suave da equação (46) é chamada de *pseudofunção*, $\Psi_{ik}^{PS}(\mathbf{r})$.

$$\sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} |\mathbf{k}-\mathbf{K}\rangle \equiv |\Psi_{ik}^{PS}(\mathbf{r})\rangle \quad (58)$$

$$\Psi_{ik}(\mathbf{r}) \equiv |\mathbf{k}\rangle = (1 - \mathbf{P})|\Psi_{ik}^{PS}(\mathbf{r})\rangle \quad (59)$$

Então:

$$(\hat{H} + \mathbf{V}_R)|\Psi_{ik}^{PS}(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_{ik}|\Psi_{ik}^{PS}(\mathbf{r})\rangle \quad (60)$$

O autovalor da equação (60) é o autovalor exato da equação de Schroedinger que dependa da escolha do pseudopotencial.

Sendo Ψ_{ik} a autofunção da equação de Schroedinger (obtida pelo método DFT, por exemplo) e Ψ_{ik}^{PS} a autofunção da equação de pseudopotencial. O autovalor da resolução da equação de Schroedinger para os dois casos é o mesmo, para estados de valência.

A propriedade da conservação da norma é uma consequência da conservação da carga dentro da esfera de raio de corte r_c , e o pseudopotencial com essa propriedade é chamado de pseudopotencial de norma conservada.

Na construção do pseudopotencial de um dado sistema, é fixado um raio de corte onde, acima desse raio de corte exista equivalência entre o potencial atômico e a função radial atômica com o pseudopotencial e a pseudofunção.

A figura-8 abaixo mostra a pseudofunção de onda (Ψ^{PS}) e o pseudopotencial (V^{PS}) se igualando à função de onda (Ψ^{AE}) e o potencial (V^{AE}) de todos os elétrons acima do raio de corte r_{cut} .

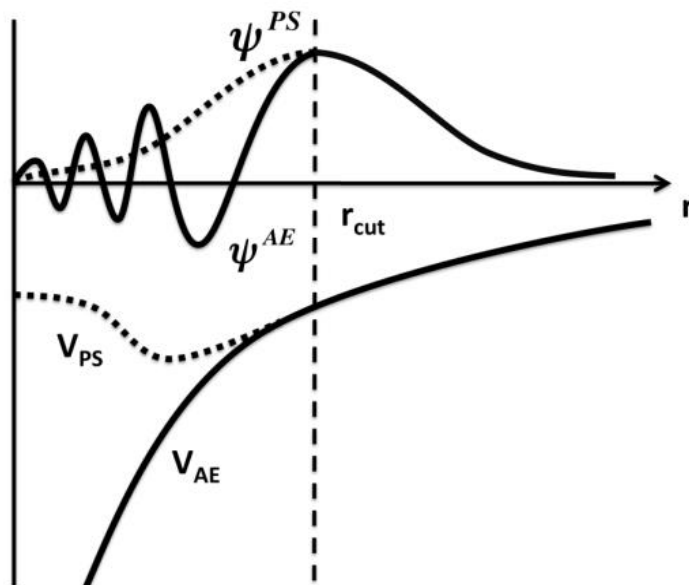


Figura-8 - pseudofunção de onda ψ^{PS} (tracejada) e o pseudopotencial V^{PS} (tracejada) se igualando à função de onda ψ^{AE} e o potencial V^{AE} de todos os elétrons acima do raio de corte r_{cut} .

O pseudopotencial com as propriedades descritas acima é dito pseudopotencial de norma conservada. Como consequência da propriedade da conservação da norma existe alguns casos onde ainda sim seja necessário um valor grande de energia de corte para se obter bons resultados.

Uma alternativa para os pseudopotenciais de norma conservada muito utilizada são os *pseudopotenciais Ultrasoft*, onde a condição de conservação da norma é relaxada e dessa forma os mesmos autovalores para estados de valência obtidos para os pseudopotenciais de norma conservada são obtidos com valores de energia de corte ainda menores.

1.4. Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schroedinger que já foi utilizada até aqui tem o inconveniente de não possuir solução analítica para sistemas de várias partículas. Esse problema é abordado pela aproximação de Born-Oppenheimer onde se considera a grande diferença na massa do elétron com relação à massa do núcleo atômico e se admite, nessa aproximação, que o movimento do elétron é muito rápido quando comparado ao movimento nuclear, de tal forma que o elétron responde quase que instantaneamente ao movimento do núcleo, e na aproximação, o movimento dos elétrons é considerado independente do movimento dos núcleos. Portanto, na aproximação de Born-Oppenheimer a equação de Schroedinger é resolvida apenas para os elétrons considerando as posições nucleares fixadas gerando um potencial eletrônico para o sistema molecular.

O cálculo do potencial eletrônico para cada arranjo nuclear do sistema pode ser repedido para diferentes posições nucleares podendo, dessa forma, traçar uma curva de energia potencial que pode ser utilizada na investigação de caminhos de menor energia para uma reação.

Os métodos de *otimização de geometria* e *CI-NEB* que serão abordados mais adiante nesse texto utilizam a aproximação de Born-Oppenheimer.

O operador Hamiltoniano para um sistema molecular, em coordenadas atômicas, com N elétrons e M núcleos é (LEVINE, 2012):

$$\hat{H} = \hat{K}_N + \hat{K}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (61)$$

Os termos da equação (61) são respectivamente operadores de: energia cinética dos núcleos, energia cinética dos elétrons, energia potencial de

Coulomb para os núcleos, energia potencial de Coulomb para a interação elétron-núcleo, e energia potencial de Coulomb para os elétrons.

O operador de energia potencial núcleo-núcleo, \hat{V}_{NN} , dependem das posições nucleares que são tratadas parametricamente na função de onda eletrônica do sistema molecular, ou seja:

$$\Psi_e = \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (62)$$

O Hamiltoniano eletrônico para uma configuração dos núcleos é:

$$\hat{H}_e = \hat{K}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (63)$$

A equação de autovalor se torna:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (64)$$

E_e é a energia eletrônica do sistema e é dependente das posições nucleares, ou seja, $E_e(\mathbf{R})$.

Para a obtenção da energia total do sistema, E , se considera o Hamiltoniano para o movimento nuclear, \hat{H}_N , que é a energia cinética para o movimento dos núcleos somado à energia Eletrônica, $E_e(\mathbf{R})$ que é usada como energia potencial na equação de Schroedinger para o movimento nuclear, sendo Ψ_N função de onda nuclear.

$$(\hat{K}_N + E_e) \Psi_N = E \Psi_N \quad (65)$$

1.5. Otimização de geometria

O potencial de um sistema molecular é uma função multidimensional, em geral muito complicada porque depende de $3N - 6$ dimensões em coordenadas internas ou $3N$ dimensões em coordenadas cartesianas.

Em modelagem molecular, normalmente o interesse está em encontrar o arranjo molecular que corresponde ao mínimo de energia potencial. Em uma superfície de energia potencial é possível que existam diversos mínimos, o menor desses mínimos é denominado *mínimo global*.

O mecanismo de minimização de energia de um dado sistema é o seguinte: seja uma função f que depende das variáveis independentes x_1, x_2, \dots, x_i , deve se encontrar os valores das variáveis para o qual a função f é mínima. Obtêm-se esses valores tomando a derivada da função f e encontrado o valor das variáveis para o qual a derivada de f seja zero e sua segunda derivada seja positiva (LEACH, 2001). Portanto:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0 ; \frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} > 0 \quad (66)$$

A forma que a função de energia potencial f possui, na grande maioria dos casos, é muito complicada para que métodos analíticos sejam aplicados na obtenção do mínimo de energia. Dessa forma, a saída para este problema é a utilização de métodos numéricos. Esses métodos, em grande parte, variam as posições das coordenadas x_i por $x_{i+1} = x_i + \delta x_i$, até atingir o mínimo.

A força sobre o íon n corresponde ao negativo da derivada da função de energia potencial com relação à coordenada n :

$$-\frac{\partial E}{\partial x_n} = F_n \quad (67)$$

O acréscimo δx_i nas coordenadas no passo $i+1$ é encontrado sabendo a força atuante no sistema no passo i . A força do sistema molecular é obtida como resultado do teorema de Hellmann-Feynman (ATKINS & FRIEDMAN, 2011) que diz que podemos obter a força do sistema molecular calculando a seguinte derivada:

$$\frac{\partial E}{\partial X_n} = \frac{\partial}{\partial X_n} \langle \Psi_i(\mathbf{r}) | \hat{H} | \Psi_i(\mathbf{r}) \rangle \quad (68)$$

Combinando (68) com (67):

$$F_n = - \frac{\partial E}{\partial X_n} = - \langle \Psi_i(\mathbf{r}) | \frac{\partial \hat{H}}{\partial X_n} | \Psi_i(\mathbf{r}) \rangle \quad (69)$$

Que é o resultado do teorema de Hellmann-Feynman.

1.6. *Nudged Elastic Band* (NEB)

O método *Nudged Elastic Band* (NEB) é o mais usado para identificar caminhos de menor energia em processos em fase sólida. Quando este método é combinado com o *climbing image* (CI) para compor o *climbing image-nudged elastic band* (CI-NEB) o ponto de sela de primeira ordem o qual é postulado como estado de transição do processo também é obtido.

A trajetória obtida é conhecida como *caminho de menor energia* e onde o ponto de maior energia ao longo dessa trajetória é conhecido como considerado um *estado de transição*. A diferença de energia entre os reagentes e o estado de transição é chamada de *energia de ativação*.

A obtenção de caminhos de menor energia é um procedimento muito comum em nível molecular para a obtenção da energia de ativação de reações químicas onde a energia é calculada em função do movimento dos átomos envolvidos na reação. Desta maneira, é obtida uma curva de energia potencial

tendo o deslocamento dos átomos envolvidos na reação como coordenada de reação.

O método de *Nudged Elastic Band* (NEB) é aplicado tanto para reações químicas quanto para difusões dentro da estrutura cristalina do sólido.

No CI-NEB as configurações iniciais e finais devem ser identificadas previamente, \mathbf{r}_0 e \mathbf{r}_n respectivamente. As etapas intermediárias que chamaremos de imagens, $\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n-1}$, são geradas através de um algoritmo de interpolação e são otimizadas no processo (CASPERSEN & CARTER, 2005).

Sendo as imagens inicial e final (\mathbf{r}_0 e \mathbf{r}_n) mínimos estáveis, as forças do sistema gerada pelo potencial das configurações atômicas das configurações intermediárias levam esses estados a se deslocarem para os mínimos ao invés do estado de transição.

Portanto, algumas restrições precisam ser feitas para que as imagens intermediárias se movam para o estado de transição como desejado no método e não para os mínimos.

A força natural do sistema, $\mathbf{F}_t(\mathbf{r})$, é o negativo do gradiente da energia potencial gerada pelas posições nucleares com relação às coordenadas dessas posições.

$$\mathbf{F}_t(\mathbf{r}) = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}} \quad (70)$$

A restrição mencionada anteriormente que deve ser imposta para que as imagens intermediárias não se desloquem para os mínimos é inserida pela força elástica, $\mathbf{F}_s(\mathbf{r})$, que é obtida a partir do negativo do gradiente de uma energia construída como:

$$E_s = \sum_m K_s (\mathbf{r}_{m+1} - \mathbf{r}_m)^2 \quad (71)$$

A energia E_s é chamada de energia elástica, K_s é a constante elástica. A força elástica é:

$$\mathbf{F}_s(\mathbf{r}) = - \frac{\partial E_s}{\partial \mathbf{r}} \quad (72)$$

Portanto o método CINEB possui uma força resultante dada por:

$$\mathbf{F}_T(\mathbf{r}) = \mathbf{F}_t(\mathbf{r}) + \mathbf{F}_s(\mathbf{r}) \quad (73)$$

Um análogo físico ao que se chama aqui de bandas elásticas (*elastic bands*) seria imaginar que essas imagens intermediárias e iniciais estejam conectadas por pequenas fitas elásticas (ou osciladores harmônicos), como pode ser visto na figura-9.

Um problema que surge na localização do estado de transição é que a constante elástica pode ser muito pequena ou muito grande, no primeiro caso acontece o “*image sagging*” onde o estado de transição escapa para valores de menor energia, gerando uma energia de ativação menor do que a esperada. No caso da constante elástica ser muito grande, acontece o “*corner cutting*” onde a imagem de maior energia não consegue relaxar para o estado de transição correto, produzindo uma energia de ativação para o processo maior do que se espera (CASPERSEN & CARTER, 2005).

A maneira utilizada para contornar este problema e encontrar o estado de transição correto vem da observação do diagrama de forças na Figura-9 (pequeno quadrado no canto inferior a esquerda) onde se percebe que a componente paralela à tangente da curva de $\mathbf{F}_t(\mathbf{r})$ é responsável pelo “*image sagging*” e que a componente perpendicular de $\mathbf{F}_s(\mathbf{r})$ é responsável pelo “*corner cutting*”.

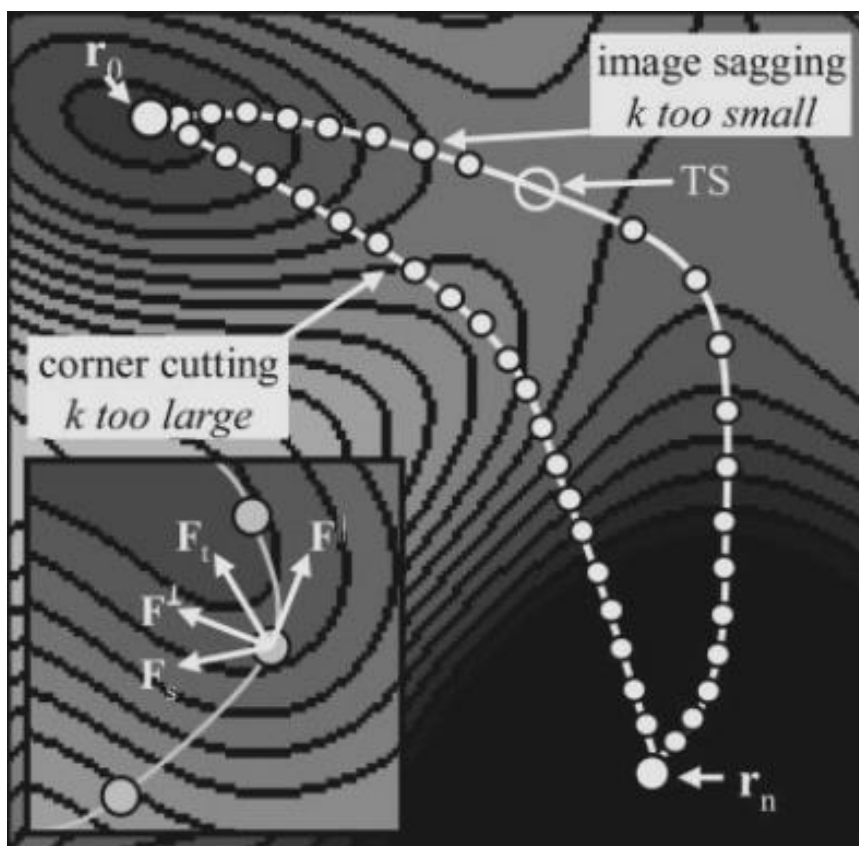


Figura-9 – Diagrama de forças e um esquema ilustrativo do método de bandas elásticas com duas trajetórias deslocadas por “image sagging” e “corner cutting”.

Excluindo as duas componentes da força que são responsáveis pelo “*image sagging*” e pelo “*corner cutting*” e dessa forma deixando a força atuante no sistema ser:

$$\mathbf{F}_T(\mathbf{r}) = \mathbf{F}_t^{\perp}(\mathbf{r}) + \mathbf{F}_s^{\parallel}(\mathbf{r}) \quad (74)$$

E assim, o estado de transição no método CINEB é encontrado com grande precisão.

2. Revisão bibliográfica

Kashida *et al.* (KASHIDA, 2003) estudaram a estrutura eletrônica dos sulfetos de prata experimentalmente utilizando espectroscopia foto eletrônica e teoricamente utilizando abordagem em nível DFT com funcional LDA e condições periódicas de contorno. O sulfeto de prata sofre uma transição de fase a 453 K. Acima de 453 K o sulfeto de prata, α -Ag₂S, possui estrutura cúbica e abaixo dessa temperatura o sulfeto de prata, β -Ag₂S, tem estrutura de rede monoclinica, do grupo espacial P2₁/c.

A rede monoclinica do grupo P2₁/c do β -Ag₂S tem os átomos de enxofre em um arranjo cúbico de corpo centrado (BCC) e os átomos de prata divididos em dois tipos, em um deles um átomo de prata, Ag(1) está localizado próximo de um octaedro formado por seis átomos de enxofre ao seu redor, enquanto o outro átomo de prata, Ag(2) está localizado em uma região semelhante a um tetraedro cercada por quatro átomos de enxofre na estrutura cristalina. A Figura-10 mostra a rede monoclinica do sulfeto de prata com os átomos de prata octaédricos, Ag(1), e tetraédricos, Ag(2), marcados na figura.

A tabela-1 mostra os dados cristalográficos da rede de β -Ag₂S retirada de (SADANAGA, 1967).

(a) Space group, lattice parameters (in Å) and angle				
Space group	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β
P2 ₁ /c	4.231	6.930	9.526	125.48°
(b) Atomic coordinates				
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
Ag(1)	0.0712	0.0169	0.3075	
Ag(2)	0.7259	0.3213	0.4362	
S	0.5000	0.2383	0.1306	

Tabela-1. Dados cristalográficos do β -Ag₂S (SADANAGA, 1967).

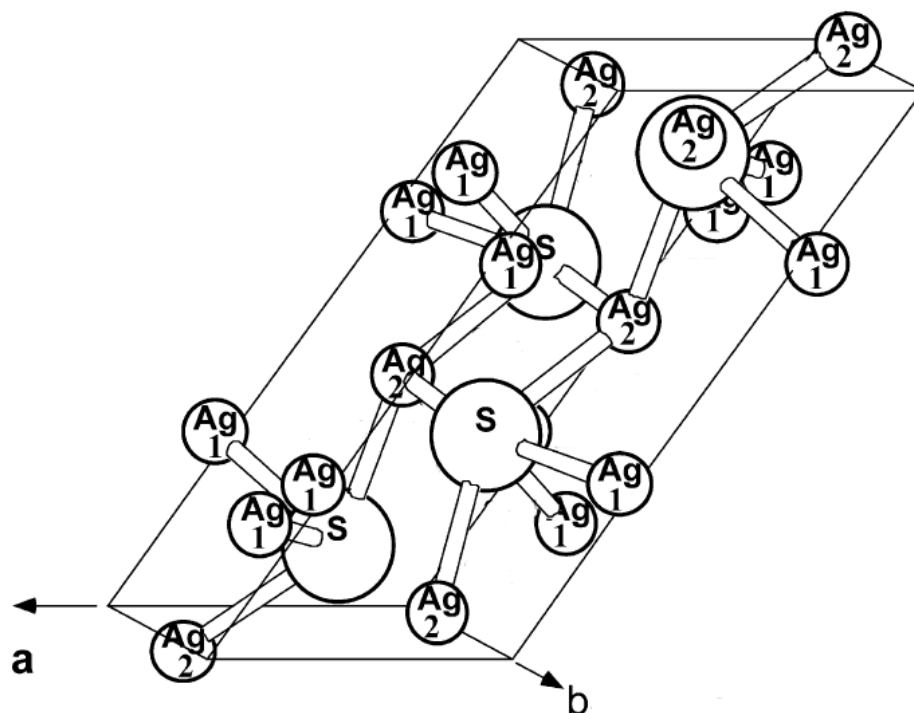


Figura-10. Rede de Ag_2S com os átomos de prata octaédrico $\text{Ag}(1)$ e tetraédrico $\text{Ag}(2)$ (KASHIDA, 2003).

O gráfico de bandas calculado com funcional LDA para o sulfeto de prata $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ em um caminho conectando os pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin é mostrado na figura-11.

A principal banda de Valência é composta por estados de $\text{Ag } 4d$ e $\text{S } 3p$ e sua energia mais alta está próxima do ponto gama. A energia mais baixa da banda de condução está próxima ao ponto gama e tem o caráter principal dos estados de $\text{Ag } s$ e $\text{S } s-p$. O gap direto no ponto gama para este cálculo foi de 0.63 eV. O gap de energia experimental reportado é de 1.2 eV. Os autores desse artigo associam essa discrepância ao fato de que a maioria dos funcionais não são capazes de reproduzir resultados quantitativos (SARMA, 1995).

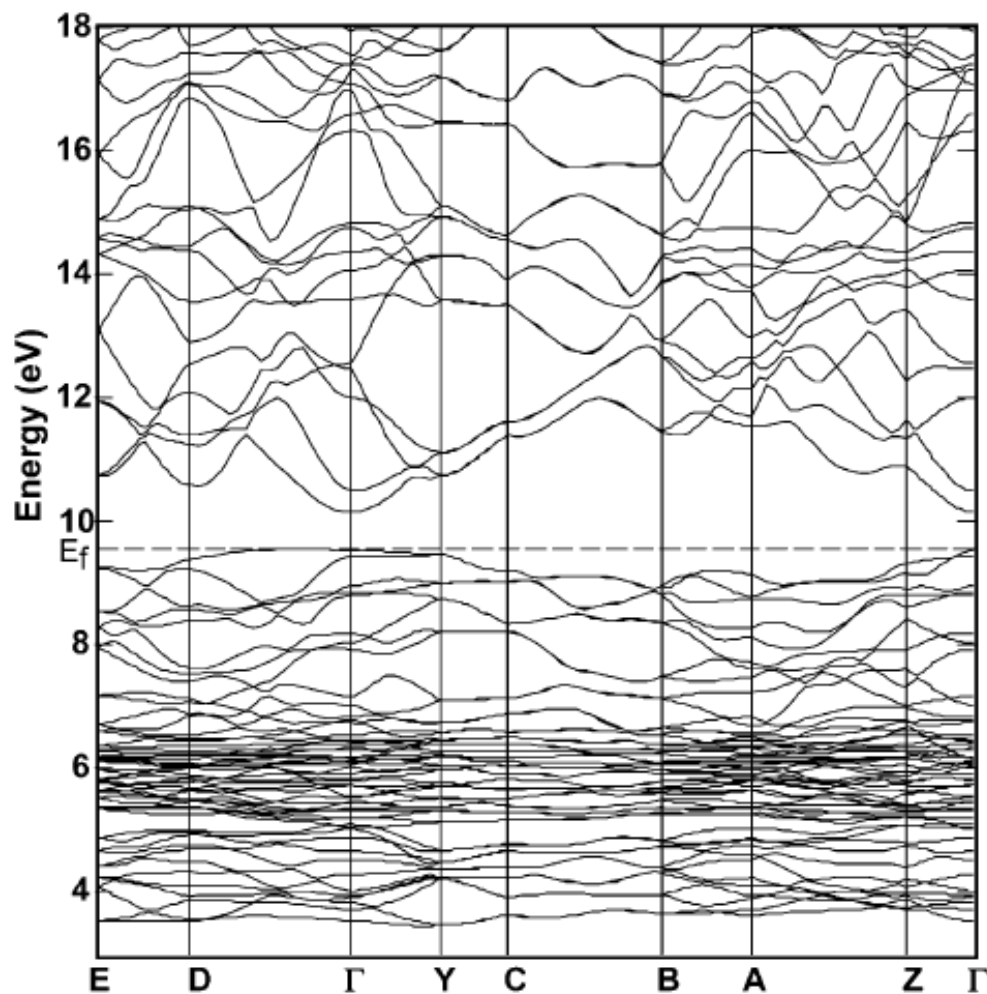


Figura-11. Bandas do β -Ag₂S calculado em um caminho conectando os pontos de alta simetria. A linha horizontal tracejada mostra o nível de Fermi (KASHIDA, 2003).

O gráfico de densidade de estados (DOS, *Density of States*) na Figura-12 mostra na faixa de energia entre 3.5 e 5.0 eV as bandas ligantes formadas pelos estados Ag 4d e S 3p, na faixa de 7.0 até 9.5 eV as bandas anti-ligantes e entre 5.0 e 7.0 eV as bandas não-ligantes com caráter dos estados Ag 4d.

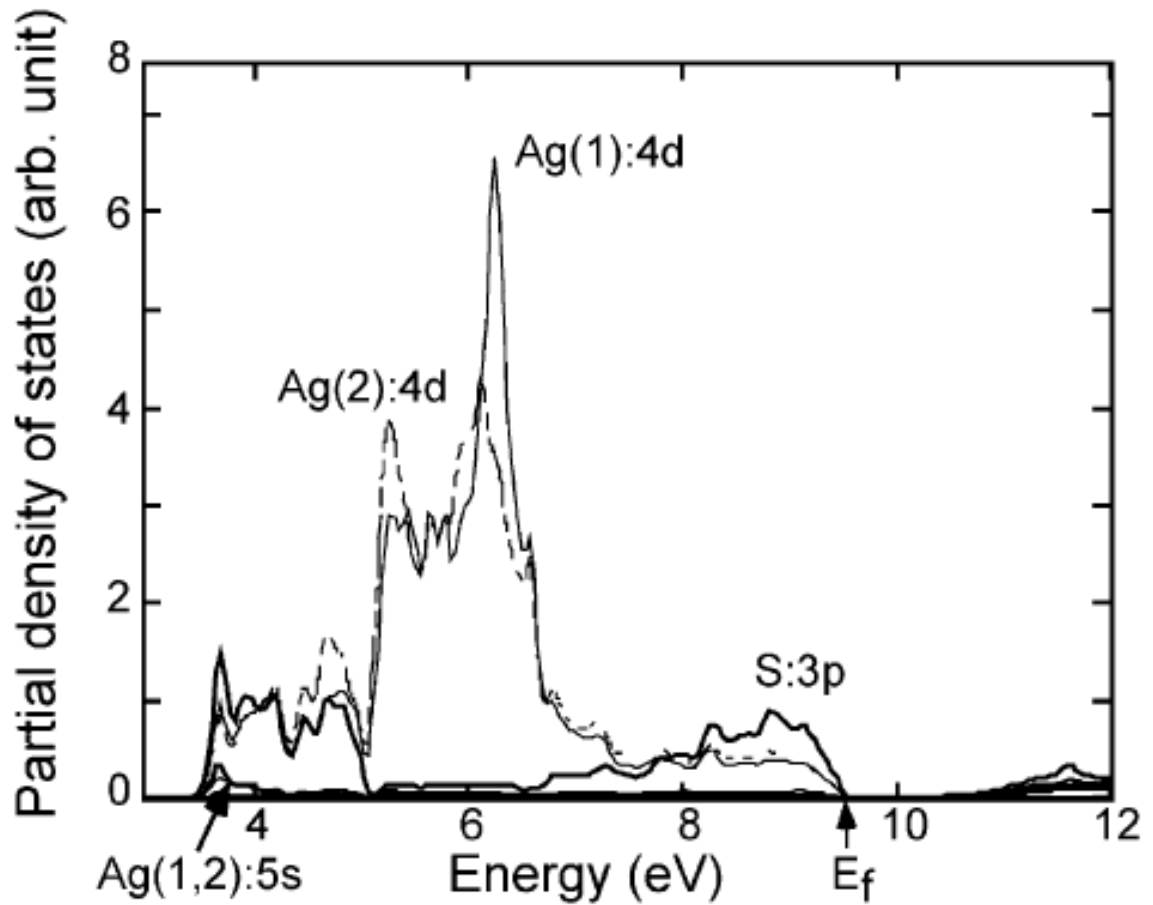


Figura-12. DOS calculado com funcional LDA para β -Ag₂S (KASHIDA, 2003).

Wang *et al.* (WANG, 2008) estudaram os caminhos de migração de íons prata para vacâncias geradas na rede estável a baixas temperaturas (β -Ag₂S) utilizando o método NEB em nível DFT com condições periódicas de contorno, funcional de troca e correlação GGA e o método PAW (*projector augmented wave*) para descrever as interações íon-elétron. Os caminhos de difusão estudados por Wang *et al.* (WANG, 2008) foram de uma prata em um sítio tetraédrico (T) para uma vacância tetraédrica (V_T) adjacente, de uma prata octaédrica (O) para uma vacância octaédrica (V_O) adjacente, de (T) para (V_O) e

de (O) para (V_T). As energias de ativação para as migrações mencionadas são respectivamente: 0.461, 0.668, 0.212 e 0.318 eV.

Foram utilizadas nesse trabalho duas supercélulas, uma composta por 48 átomos (quatro células unitárias monoclinicas) e outra com 96 átomos (composta por 8 células unitárias monoclinicas). A amostragem do espaço k da primeira zona de Brillouin foi feita com o método de Monkhorst-Pack (MONKHORST, 1976) 2X2X2. As constantes de rede otimizadas foram: $a=4.28$ angstroms, $b=7.01$ angstroms, $c=9.64$ angstroms e $\beta=125.48^\circ$.

Os gráficos de densidades de estados calculado com funcional GGA por Wang *et al.* (WANG, 2008) para as redes de Ag_2S perfeita e com vacâncias estão na Figura-13. A densidade de estados total (DOS) na figura-13(a), a densidade parcial (PDOS) de S s-p na Figura-13(b), a densidade parcial (PDOS) de Ag d em figura-13(c) e a diferença na densidade de estados total da rede perfeita com as redes deformadas na Figura-13 (d).

O DOS da rede de Ag_2S perfeita mostra um gap de energia de 0.9 eV que é um pouco menor que o gap experimental de 1.2 eV. Mais uma vez os autores associam essa discrepância ao fato de que a maioria dos funcionais não são capazes de reproduzir resultados quantitativos (SARMA, 1995).

Na figura-13(a) a região abaixo de -12.4 eV é dominada pelo estado S s. As bandas ligantes entre Ag 4d e S 3p estão na região entre -5.9 até 4.2 eV. As bandas não ligantes de Ag 4d na região de -4.2 até 2.7 eV. As bandas anti-ligantes estão na região que varia entre -2.7 e 0 eV.

A presença das vacâncias nas redes de Ag_2S influencia pouco na estrutura eletrônica dos sulfetos mostrada nos gráficos de DOS e PDOS, Figura-13.

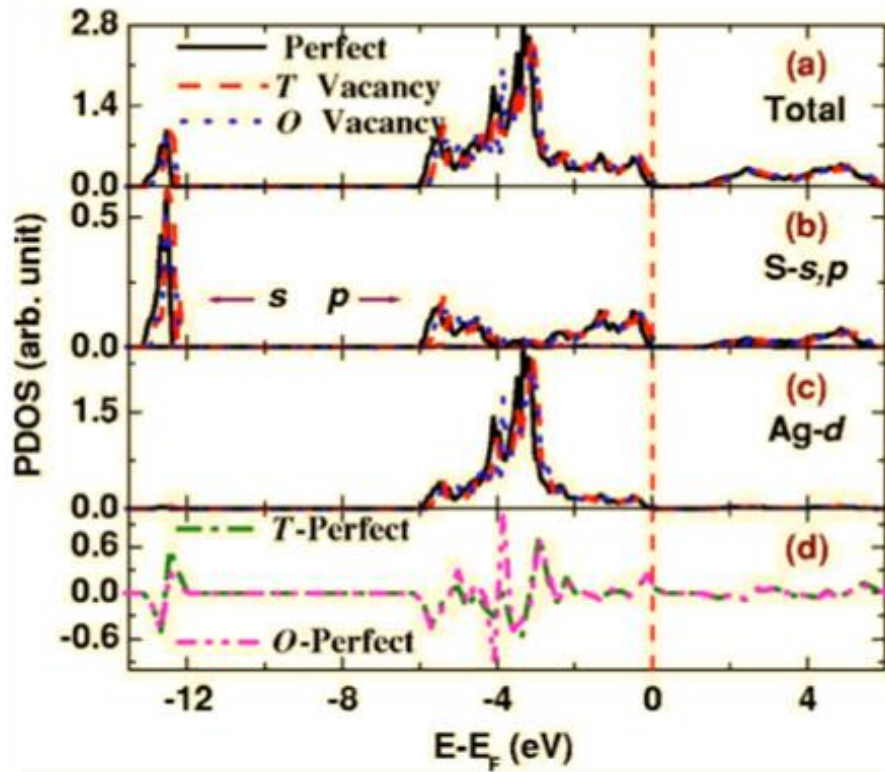


Figura-13. (a) Densidade de estados total (DOS) das redes de Ag₂S perfeita, octaédrica e tetraédrica; (b) densidade de estados parcial (PDOS) dos estados S s,p das redes de Ag₂S perfeita, octaédrica e tetraédrica; (c) densidade de estados parcial (PDOS) do estado Ag d das redes de Ag₂S perfeita, octaédrica e tetraédrica (d) Diferença entre a densidade de estados total da rede de Ag₂S perfeita com os casos de vacâncias tetraédrica e octaédrica (WANG, 2008).

Oertzen *et al.* (OERTZEN, 2005) estudaram propriedades ópticas e eletrônicas de sulfetos de ferro, zinco e chumbo. O sulfeto de chumbo, também conhecido como galena é um semi-condutor com gap direto de 0.29 eV a 4,2 K e 0,41 eV medido à temperatura ambiente. Possui estrutura cúbica de face centrada (FCC) com constante de rede igual a 5,93 angstroms e pertence ao grupo espacial Fm3m.

O trabalho realizado por Oertzen *et al.* (OERTZEN, 2005) envolveu cálculos em nível DFT com funcional de troca e correlação GGA-PBE em uma

base de ondas planas com pseudopotencial *ultrasoft* ou orbitais atômicos localizados.

O gráfico de estrutura de bandas para o PbS em vetores de simetria selecionados da primeira zona de Brillouin é mostrado a seguir na Figura-14. O gap direto calculado nessa figura está localizado no ponto de simetria L da primeira zona de Brillouin e vale 0.4 eV.

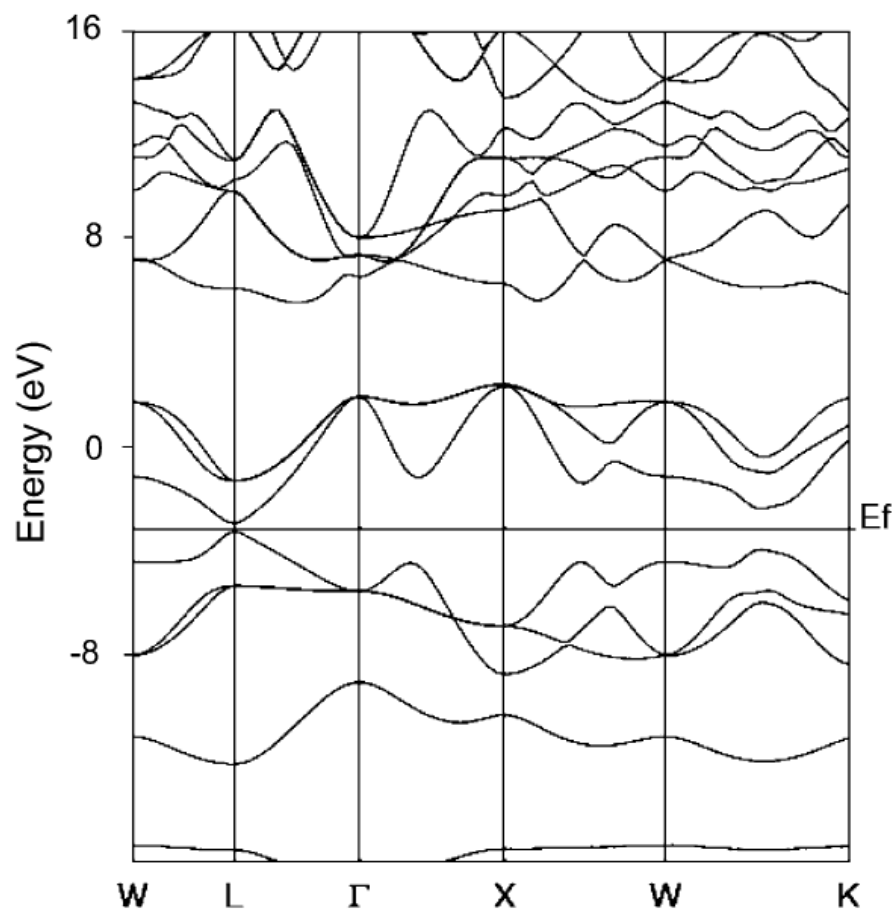


Figura-14. Estrutura de bandas para PbS calculado usando funcional GGA-PBE (OERTZEN, 2005).

A seguir é mostrado na Figura-15 o gráfico de densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) do PbS (OERTZEN, 2005).

A primeira banda de condução apresenta características exclusivamente de estados S p e Pb p e não apresenta contribuição do estado Pb d.

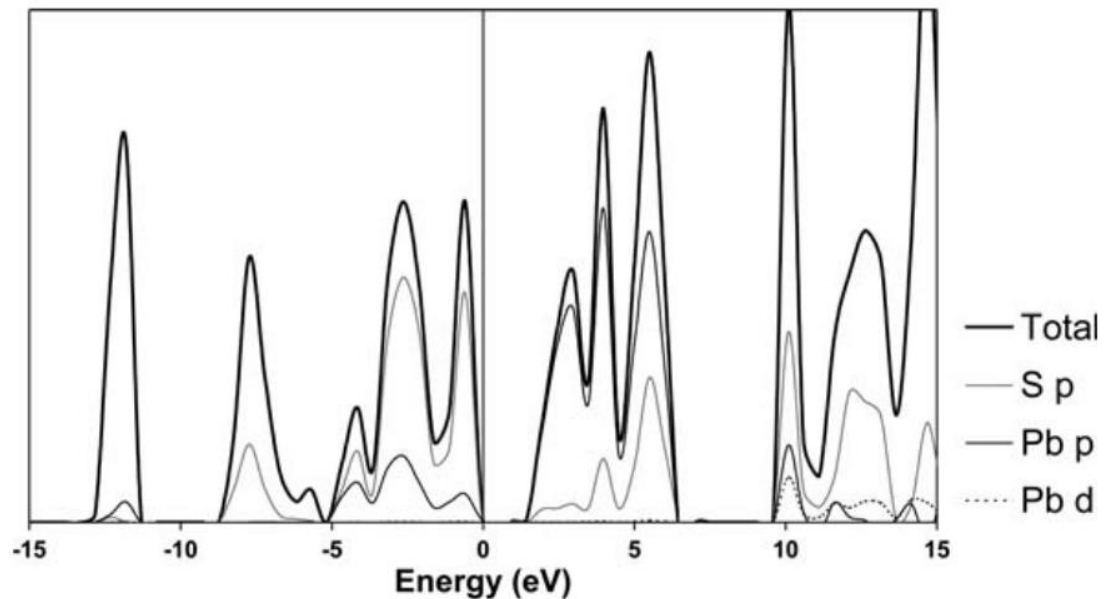


Figura-15. Densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) para o PbS. A energia do nível de Fermi foi transladada para o zero.

Chen *et al.* (CHEN, 2011) estudaram o efeito de impurezas na estrutura eletrônica da galena (PbS). Dez tipos de impurezas, incluindo a prata, foram estudados com o método DFT, funcional de troca e correlação GGA-PBE, base de ondas planas e pseudopotencial *ultrasoft*. A amostragem do espaço **k** da primeira zona de Brillouin utilizada foi obtida com o método de Monkhorst-Pack (MONKHORST, 1976) 2X2X2 para todas as estruturas calculadas.

As estruturas construídas por Chen *et al.* (CHEN, 2011) para realizar os cálculos das impurezas consiste no método de supercélulas onde um átomo de chumbo foi substituído por um átomo do elemento correspondente à impureza. No caso da prata sendo a impureza, Chen *et al.* (CHEN, 2011) verificaram que a substituição de um átomo de chumbo por esta provoca uma diminuição muito pequena do parâmetro da rede de PbS perfeita. Reportam também nesse trabalho a energia de substituição de um átomo de chumbo por um átomo de

prata na rede da galena, sendo essa energia de substituição por uma impureza definida como:

$$\Delta E = E_{impureza}^{total} + E_{Pb} - E_{perfeito}^{total} - E_{impureza}$$

Onde $E_{impureza}^{total}$ e $E_{perfeito}^{total}$ significam energia total da rede com e sem impureza, respectivamente e E_{Pb} e $E_{impureza}$ são as energias calculadas de um átomo de chumbo e de uma impureza isoladamente. Quanto menor for o valor de ΔE , mais fácil será a substituição do chumbo por uma impureza. A energia de substituição por um átomo de prata como impureza na rede de PbS calculada foi de 2.71 eV.

A estrutura de bandas e a densidade de estados da rede de PbS perfeita são mostrados na Figura-16. O gap direto calculado foi de 0.54 eV e sua discrepância com o valor experimental (0.41 eV) foi associada a dificuldade de reprodução de resultados quantitativos com alguns funcionais (CHEN, 2011).

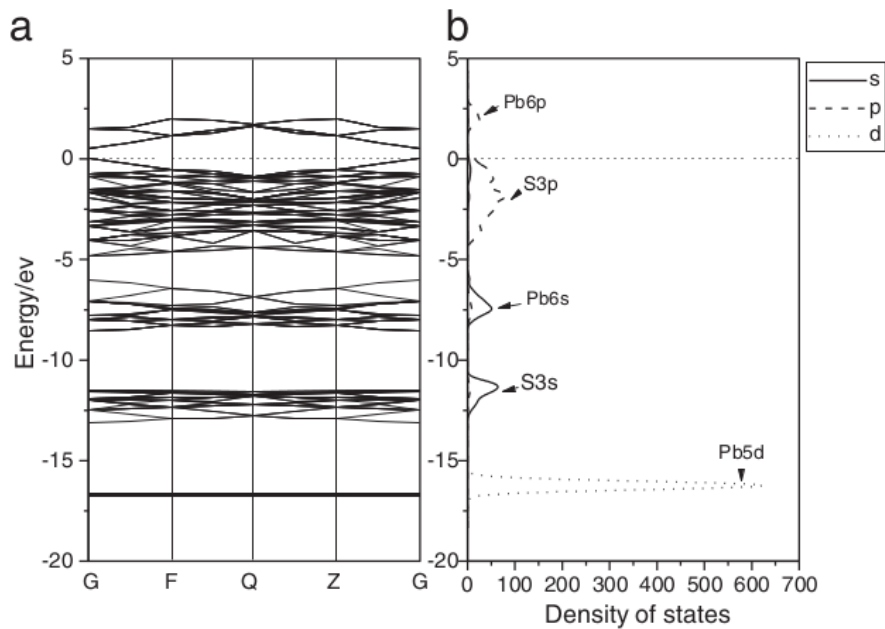


Figura-16. (a) estrutura de bandas e (b) DOS da rede de PbS perfeita (CHEN, 2011).

Na parte (b) da Figura-16 se observa que a banda de valência pode ser dividida em: Pb 6d em energias mais baixas, S 3s e Pb 6s em energias intermediárias e S 3p na banda de valência de maior energia. A banda de condução é composta principalmente pelo estado Pb 6p. Sendo assim, o PbS é um semi condutor do tipo p.

Chen *et al.* (CHEN, 2011) verificaram que a presença da prata na rede de PbS não altera o tipo de semiconductor (tipo p) e levam o nível de Fermi para valores levemente menores. O gráfico de densidade de estados da galena com impureza de prata é mostrado na Figura-17.

Chen *et al.* (CHEN, 2011) concluíram neste trabalho que a prata como uma impureza na rede de PbS tem pouco efeito no gap direto da rede.

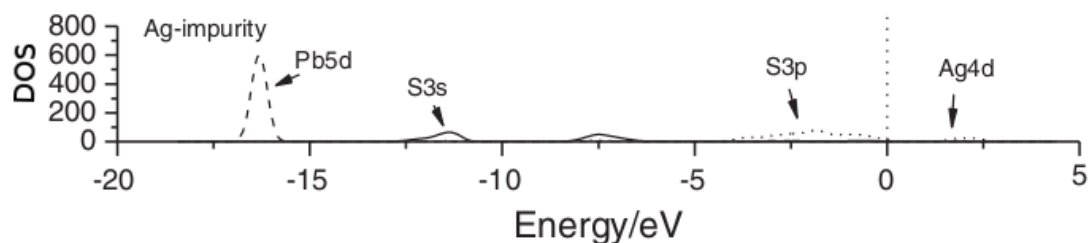


Figura-17. Densidade de estados (DOS) da galena com impureza de Ag (CHEN, 2011).

3. Objetivo.

O objetivo deste trabalho é calcular a estrutura eletrônica e as barreiras de difusão dos íons prata nas redes de PbS e Ag₂S, com e sem defeitos, por meio de cálculos quânticos, podendo assim estabelecer a viabilidade do mecanismo proposto para o funcionamento do eletrodo sensível a chumbo sintetizado por Martinhon (MARTINHON, 2006).

Para isso, foram feitos cálculos das estruturas em nível DFT com funcional de troca e correlação GGA-PBE combinado com condições periódicas de contorno, base de ondas planas (código PWscf) e pseudopotencial *ultrasoft*.

Todos os cálculos foram realizados no pacote de programas Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI, 2009).

4. Desenvolvimento.

O sulfeto de chumbo (PbS, galena) tem estrutura FCC com constante de rede 5.936 angstroms. Foram feitos testes na rede de sulfeto de chumbo utilizando funcional de troca e correlação GGA-PBE, condições periódicas de contorno, base de ondas planas e pseudopotencial *ultrasoft*.

A amostragem do espaço \mathbf{k} da primeira zona de Brillouin utilizada foi obtida com o método de Monkhorst-Pack (MONKHORST, 1976) 3X3X3 para as estruturas de sulfeto de chumbo.

No método dos pseudopotenciais é necessário que se trunque o número de ondas planas com um valor conhecido como energia de corte. Foram realizados cálculos *self-consistent field* (SCF) para a obtenção da energia do sistema nas condições mencionadas acima em diferentes valores de energia de corte e foi observado o valor da energia de corte para o qual a energia do sistema fosse bem determinada (constante na descrição). A energia de corte usada para o pseudopotencial *ultrasoft* na rede de sulfeto de chumbo foi de 30 Rydbergs.

A otimização da rede de sulfeto de chumbo foi realizada otimizando também o parâmetro de rede e o valor otimizado foi 5.936 angstroms, que é o mesmo valor obtido experimentalmente. A figura-18 mostra a estrutura da célula convencional do sulfeto de chumbo otimizada.

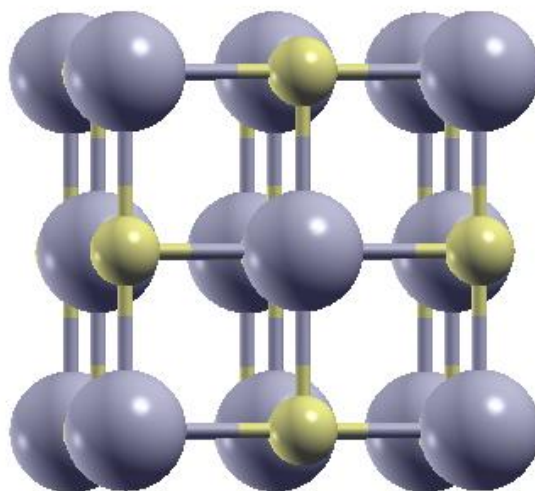


Figura-18. Célula convencional do PbS otimizada. Átomo de chumbo em roxo e enxofre em amarelo.

Em seguida foi feita a otimização dos parâmetros de rede do sulfeto de prata nas mesmas condições de cálculo que as utilizadas no sulfeto de chumbo, sejam elas: funcional de troca e correlação GGA-PBE, condições periódicas de contorno, base de ondas planas, energia de corte de 30 Rydbergs, pseudopotencial *ultrasoft* e amostragem do espaço **k** da primeira zona de Brillouin obtida com o método de Monkhorst-Pack (MONKHORST, 1976) 3X3X3. Os parâmetros de rede otimizados e os valores experimentais estão listados na Tabela-2:

Parâmetros da rede monoclinica, Ag ₂ S	Valores calculados	Valores experimentais (SADANAGA, 1967)
a (angstroms)	4.25	4.231
b (angstroms)	7.06	6.930
c (angstroms)	9.59	9.526
β	124.98°	125.48°

Tabela-2. Parâmetros de rede calculados e experimentais do Ag₂S.

O desvio médio dos dados otimizados no cálculo com relação aos dados da literatura, que podem ser consultados na Tabela-1 (SADANAGA, 1967), foi de 1%.

A Figura-19 mostra a célula unitária de sulfeto de prata otimizada com pseudopotencial *ultrasoft* e funcional de troca e correlação GGA.

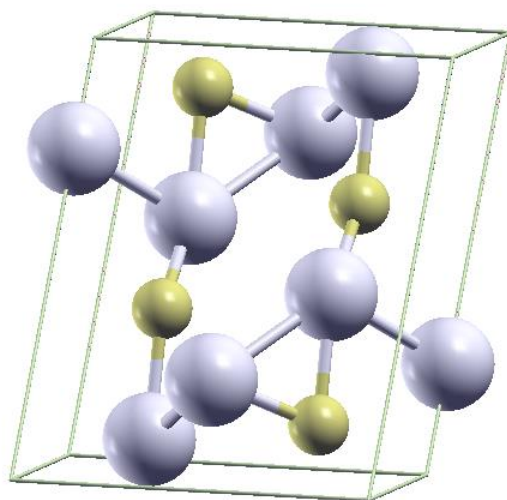


Figura-19. Célula convencional do sulfeto de prata otimizada. Átomo de prata em roxo e o átomo de enxofre em amarelo.

Em seguida foi feito o cálculo da estrutura de bandas para o sulfeto de chumbo em um caminho que conecta os vetores de alta simetria selecionados na primeira zona de Brillouin. A Figura-20 mostra o gráfico de estrutura de bandas do sulfeto de chumbo onde se observa o *gap* direto no ponto L e seu valor 0.37 eV. O valor obtido esta em bom acordo com o valor experimental que é aproximadamente 0.30 eV (OERTZEN, 2005). As condições de cálculo utilizadas para o cálculo da estrutura de bandas do PbS foram as mesmas condições utilizadas e já mencionadas para o cálculo dos parâmetros de rede deste sistema.

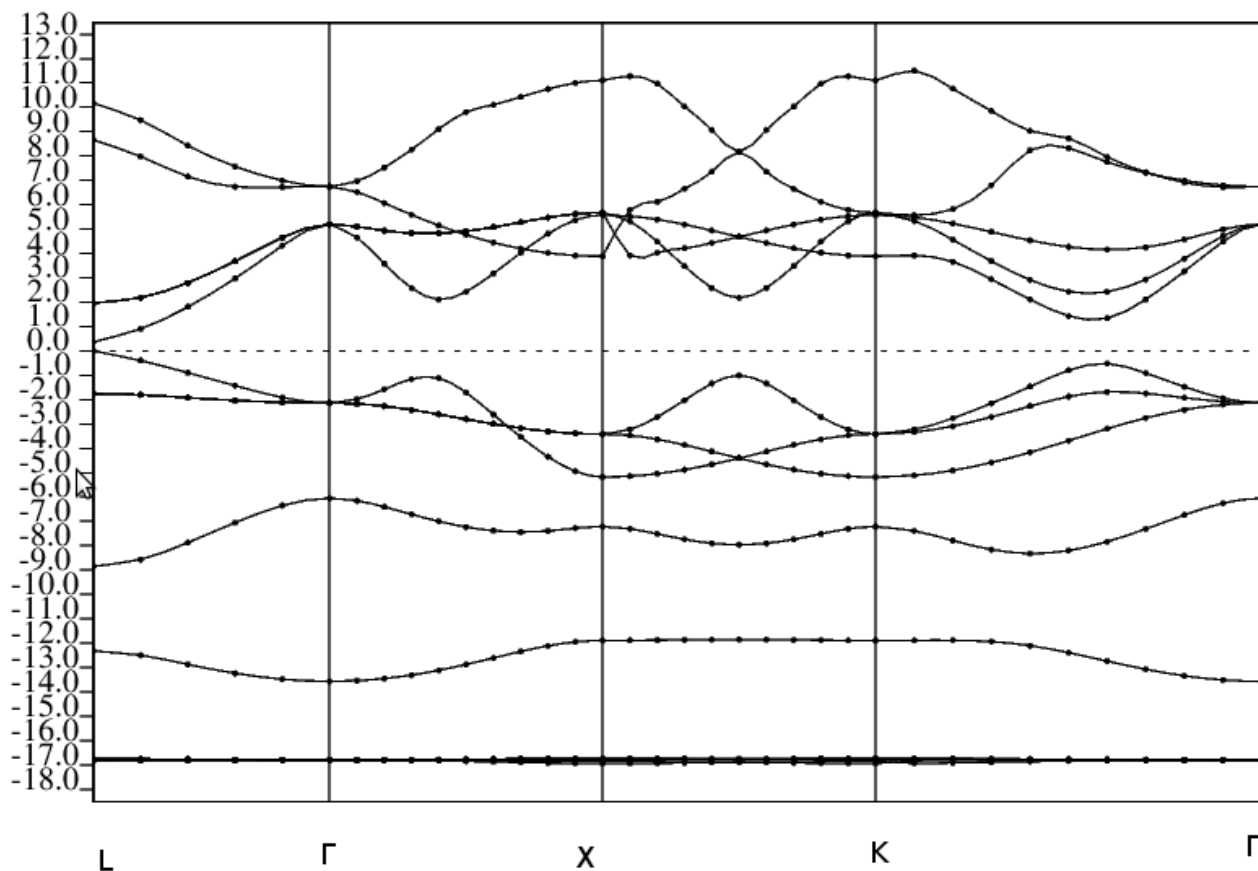


Figura-20. Estrutura de bandas do PbS calculado com pseudopotencial *ultrasoft* e funcional GGA (A linha tracejada mostra o nível de Fermi).

O cálculo da estrutura de bandas para o Ag_2S em um caminho que conecta os vetores de alta simetria selecionados na primeira zona de Brillouin foi feito com pseudopotencial *ultrasoft* e funcional de troca e correlação GGA obtendo-se um gap direto no ponto gama de 0.66 eV. O gráfico da estrutura de bandas nos vetores de alta simetria da primeira zona de Brillouin é mostrado na Figura-21. As condições de cálculo utilizadas para o cálculo da estrutura de

bandas do Ag_2S foram as mesmas condições utilizadas e já mencionadas para o cálculo dos parâmetros de rede deste sistema.

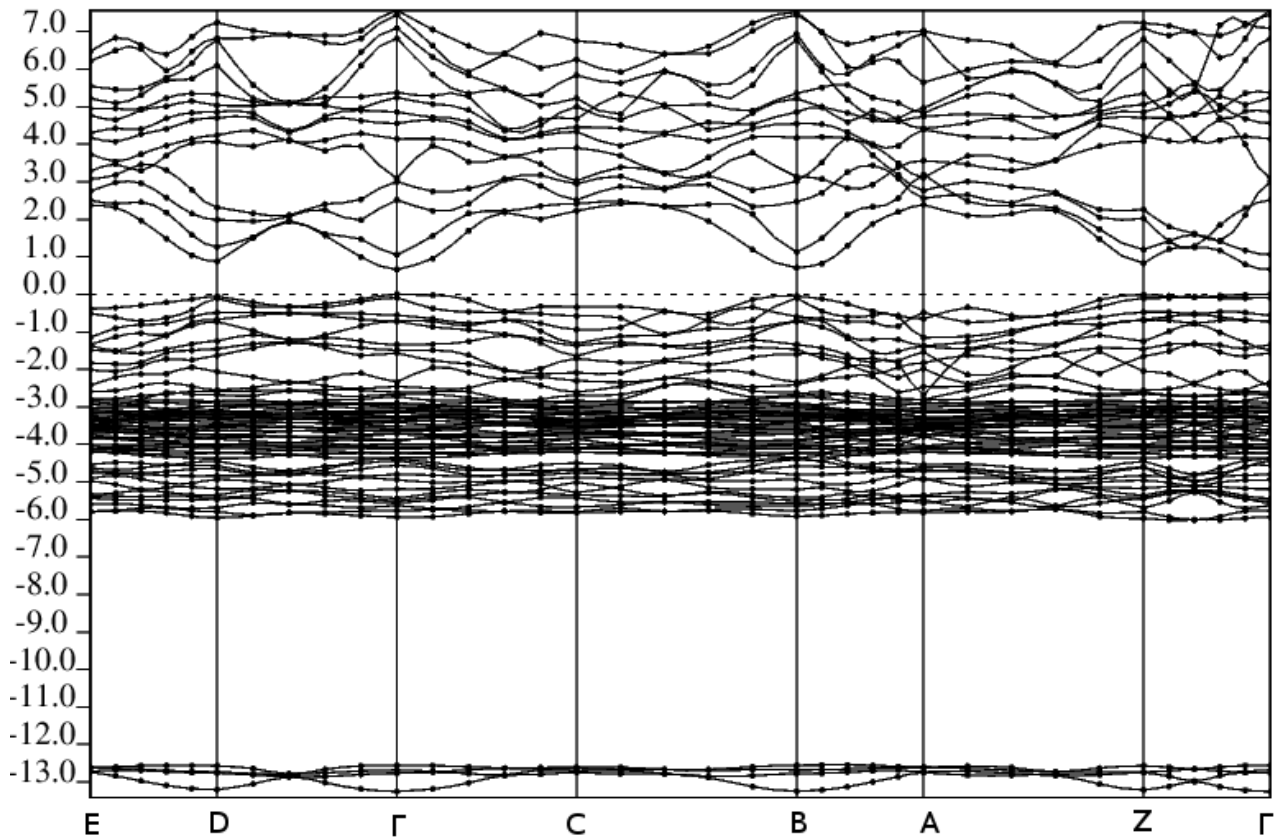


Figura-21. Estrutura de bandas do Ag_2S calculado com pseudopotencial *ultrasoft* e funcional GGA (A linha tracejada mostra o nível de Fermi).

O gap direto calculado não está de acordo com o valor experimental de 1.2 eV e essa subestimação do valor do *gap* é um problema conhecido na DFT (SARMA, 1995). No entanto, observa-se que o *gap* experimental da rede de sulfeto de prata é muito elevado, o que torna muito pouco provável o aumento de condutividade eletrônica quando uma pequena diferença de potencial é aplicada na rede de sulfeto de prata.

Tanto a otimização dos parâmetros de rede quando a estrutura de bandas calculados para a rede de PbS e Ag₂S estão de acordo com os resultados experimentais e teóricos encontrados na literatura, portanto se confirma que as condições empregadas nos cálculos desse sistema: energia de corte, discretização do espaço **k** na primeira zona de Brillouin com o método de Monkhorst-Pack (MONKHORST, 1976), pseudopotencial *ultrasoft* e funcional de troca e correlação GGA são satisfatórias tanto no que diz respeito às propriedades estruturais dos sulfetos quanto em tempo de cálculo.

Como foi discutido no início da introdução deste trabalho, uma fase composta de sulfetos de prata e chumbo pode ser usada na construção de um eletrodo sensível a íons Pb²⁺. Durante o preparo destes materiais (MARTINHON, 2006) a estrutura dos sulfetos que compõem a membrana do eletrodo apresenta defeitos, seja pela ausência de um dos átomos metálicos, gerando assim vacâncias ou pela presença de átomos intersticiais na rede. Pelo mecanismo proposto, os íons prata que dopam a estrutura do sulfeto são deslocados dentro da rede até o contato metálico do eletrodo, que é um fio de prata, formando o par redox Ag⁺/Ag.

O sulfeto de chumbo é um sólido semiconductor com um gap direto de 0.3 eV conforme visto anteriormente, entretanto, na fase mista de sulfeto de chumbo e prata, existe também a possibilidade de condução de corrente elétrica via migração de um átomo de prata através da fase sólida composta por sulfeto de chumbo dopado.

Para estudar o efeito da dopagem da rede de sulfeto de chumbo, a célula unitária mostrada na Figura-18 foi estendida duas vezes, uma em cada direção (2x 2y 2z). Essa nova estrutura, chamada de supercélula, possui agora 64 átomos. Para fazer a dopagem do sulfeto de chumbo com prata, é conveniente que se mantenha a carga total na rede nula e para tal, cada átomo de chumbo removido da supercélula é substituído por dois átomos de prata. Como mostra a

Figura-21, um dos átomos de prata (em vermelho) entra na posição onde antes estava o átomo de chumbo (em roxo) removido enquanto o outro átomo de prata é posicionado no interstício da supercélula onde pode migrar através da rede. A estrutura da Figura-22 foi relaxada até que a força de Hellmann-Feynman por íon fosse menor do que 10^{-3} Rydbergs/angstroms.

O caminho de menor energia e a energia de ativação para a difusão da prata intersticial na rede de sulfeto de chumbo foi obtido utilizando o método *Climbing image-nudged elastic bands* (CINEB), com pseudopotencial *ultrasoft* e funcional de troca e correlação GGA. As imagens inicial e final foram relaxadas previamente para servirem como mínimos no caminho de difusão gerado pelo CI-NEB.

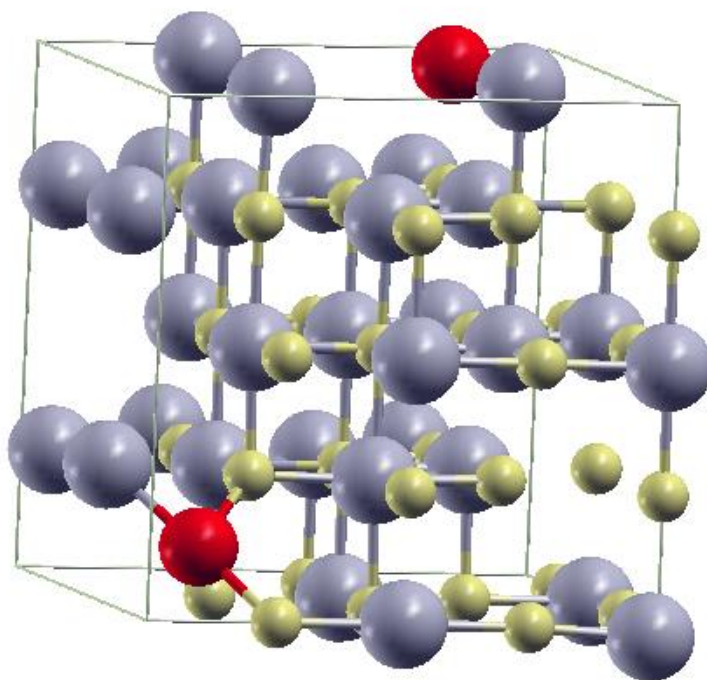


Figura-22. Supercélula de sulfeto de chumbo dopada com átomos de prata (aqui em vermelho). O átomo de prata na parte superior à direita substitui um átomo de chumbo enquanto o átomo de prata inferior à esquerda foi colocado no interstício da estrutura.

A Figura-23 mostra o gráfico de energia eletrônica por cada uma das sete imagens geradas pelo método CI-NEB. A Figura-24 mostra as sete imagens otimizadas pelo método CI-NEB.

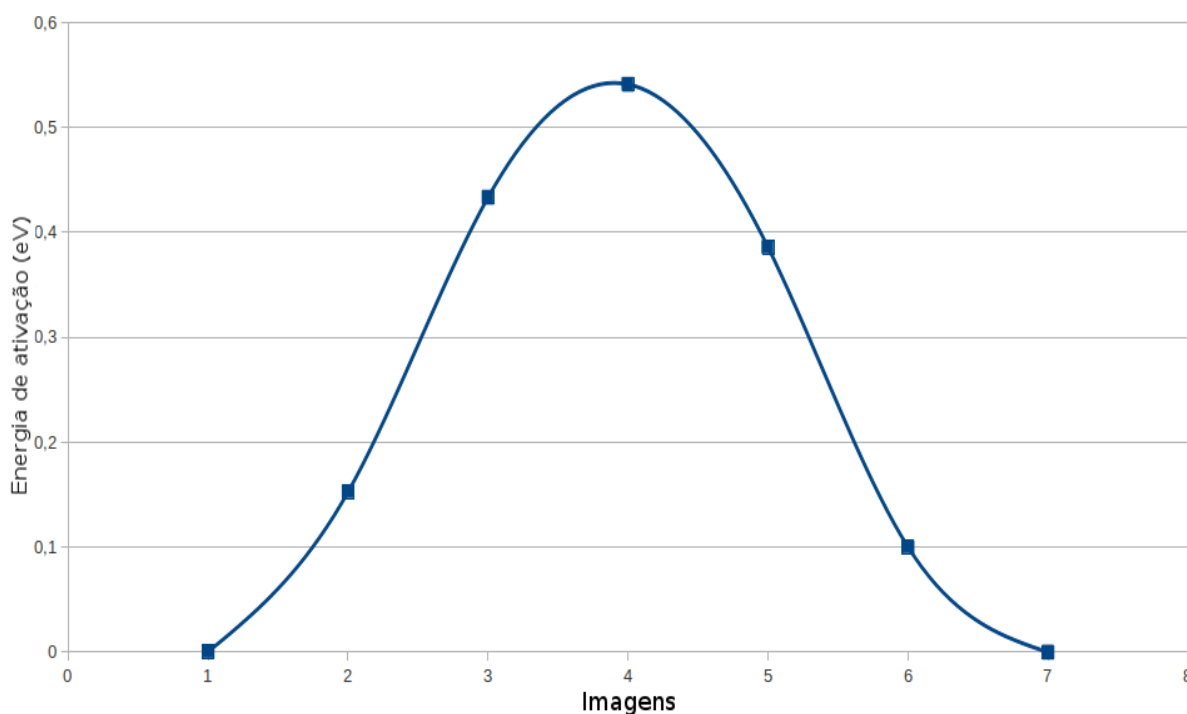


Figura-23. Gráfico da energia eletrônica por imagens geradas no CI-NEB.

A energia de ativação para a migração da prata entre interstícios da rede de sulfeto de chumbo obtida pelo método CINEB foi 0.54 eV, essa barreira apesar de ser maior do que o gap direto da rede de sulfeto de chumbo calculado, de 0.37 eV, é perfeitamente transposta pela aplicação de um campo elétrico típico de um experimento de eletroquímica.

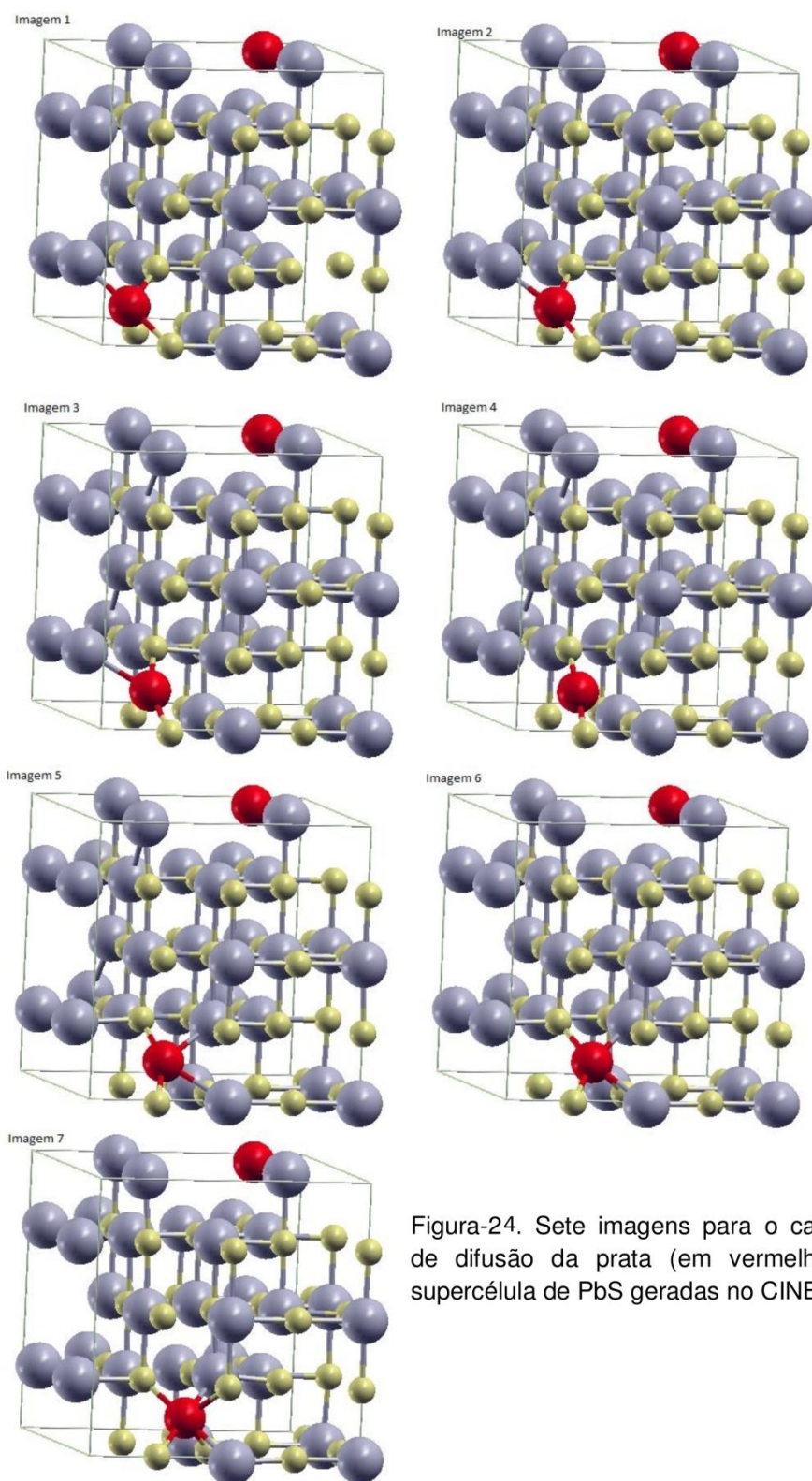


Figura-24. Sete imagens para o caminho de difusão da prata (em vermelho) na supercélula de PbS geradas no CINEB.

A fim de verificar se a impureza gerada pela prata na supercélula de sulfeto de chumbo provoca alguma mudança significativa na condutividade elétrica do sulfeto de chumbo, ou seja, um aumento ou diminuição do *gap* entre as bandas de valência e condução, foram calculadas as densidades de estados (DOS) das supercélulas de sulfeto de chumbo puro e dopado (foi usada a mesma estrutura mostrada na Figura-22 para fazer o DOS do sulfeto de chumbo dopado), que estão mostrados lado a lado na Figura-25. A Densidade de estados nos dois cálculos foi realizada com pseudopotencial *ultrasoft*, funcional de troca e correlação GGA e amostragem do espaço **k** da primeira zona de Brillouin obtida com o método de Monkhorst-Pack (MONKHORST, 1976) 8X8X8.

Observa-se da Figura-25 que não surgiu nenhum estado no meio do *gap* na estrutura do sulfeto de chumbo dopado com prata, e que o *gap* obtido da densidade de estados para o sulfeto de chumbo sem defeito foi de 0.39 eV, valor que concorda com o experimental que é de aproximadamente 0.3 eV. O *gap* da rede de sulfeto de chumbo dopado com prata obtido do gráfico de densidade de estados foi de 0.9 eV que é um valor maior do que a barreira de ativação para a migração do átomo de prata no interstício da rede de sulfeto de chumbo. Portanto, a impureza de prata na rede de sulfeto de chumbo desfavorece a condutividade eletrônica e favorece a condutividade através da difusão da prata no interstício da rede, que possui barreira de ativação de 0.54 eV obtida com o método CI-NEB conforme pode ser visto na Figura-23.

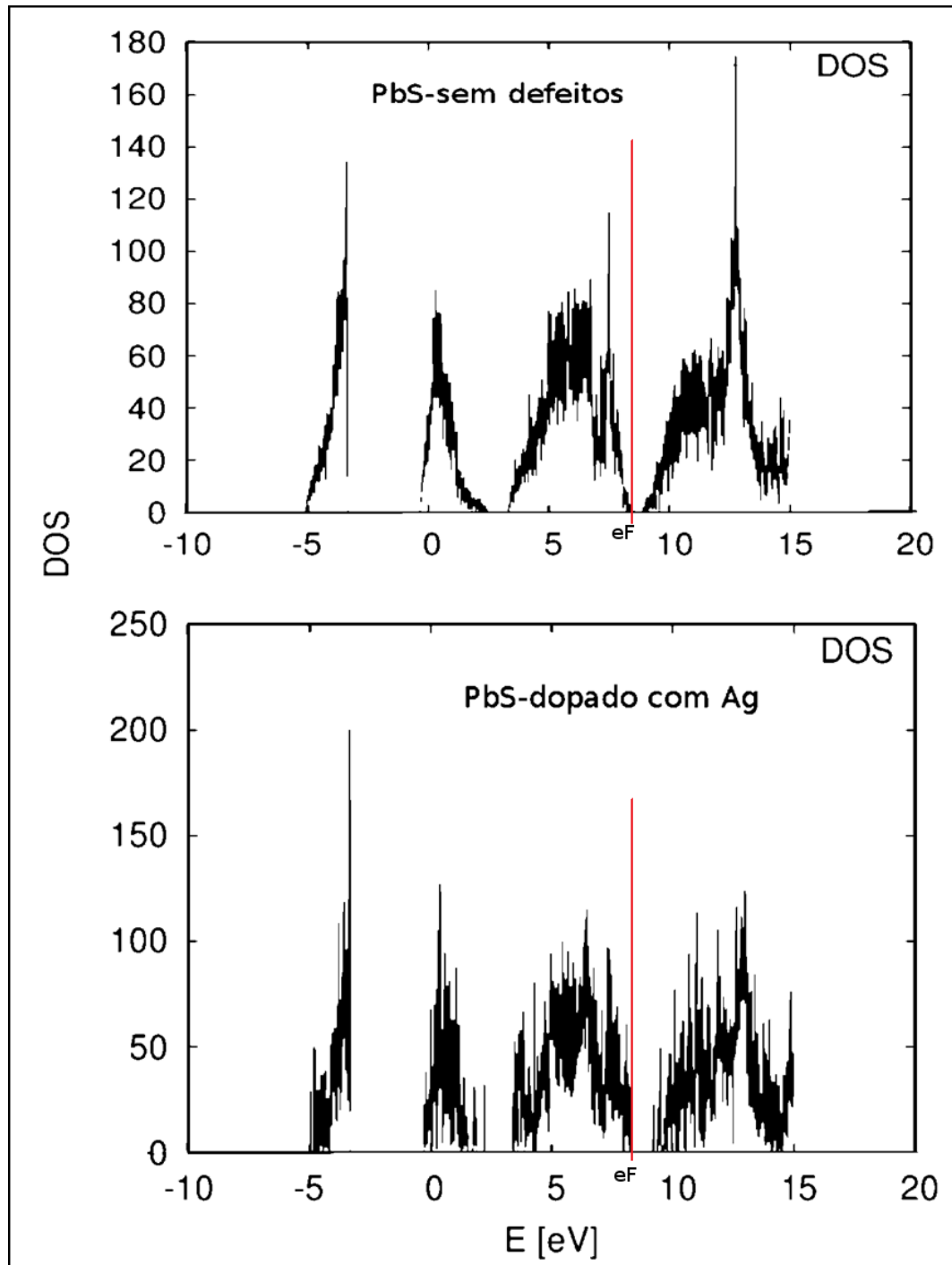


Figura-25. Densidade de estados das estruturas de sulfeto de chumbo sem defeito e com impureza de prata (o nível de Fermi está indicado em vermelho na figura).

Para estudar o efeito da dopagem da rede de sulfeto de prata pelo átomo de chumbo, foi adotada a mesma metodologia de se construir uma supercélula expandindo a célula unitária mostrada na Figura-19 duas vezes em cada direção obtendo-se desta forma uma supercélula (2x 2y 2z) com 95 átomos. Em seguida, foram feitas as substituições dos átomos na rede.

Para manter a carga na supercélula nula, quando um átomo de chumbo foi adicionado, dois átomos de prata foram removidos. Essa abordagem fez com que uma vacância fosse gerada na supercélula de sulfeto de prata, agora dopada com chumbo. A Figura-26 mostra uma supercélula de sulfeto de prata dopada com chumbo (em vermelho), essa estrutura foi relaxada até que a força de Hellmann-Feynman por íon fosse menor do que 10^{-3} Rydbergs/angstroms. Observa-se que o chumbo nessa estrutura, substitui uma prata do tipo octaédrica.

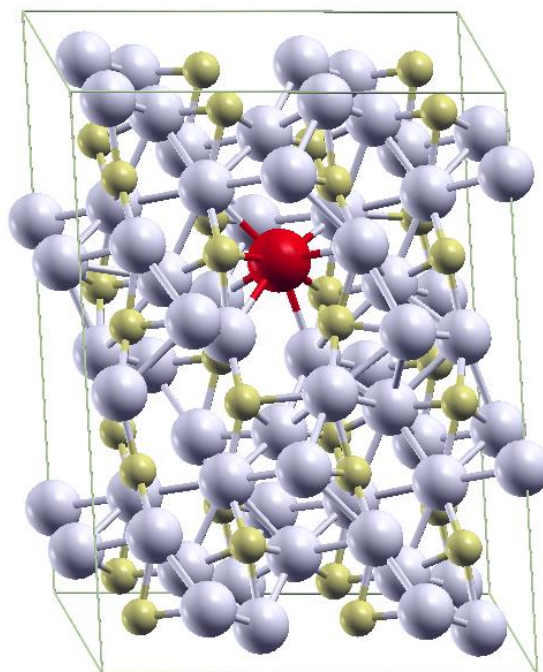


Figura-26. Supercélula de sulfeto de prata dopada com chumbo (em vermelho).

Foi realizado um cálculo do tipo CI-NEB para verificar a energia de ativação da prata saindo de uma posição (vizinha à vacância) na rede dopada com chumbo para uma vacância, gerando assim outra vacância, o que caracteriza um caminho de migração. O caminho de migração da prata escolhido é tal que uma prata do tipo tetraédrica migra para uma vacância deixada por uma prata do tipo octaédrica. A Figura-27 mostra o gráfico da energia de ativação por imagens.

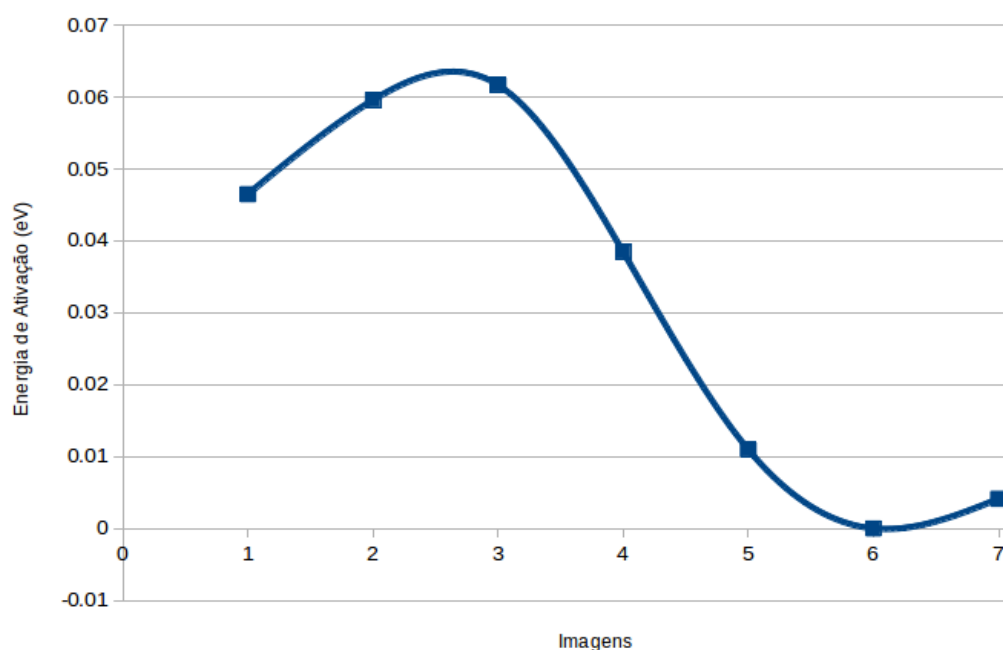


Figura-27. Gráfico da energia eletrônica por imagens na rede de sulfeto de prata dopada com chumbo.

Aqui se observa que a energia de ativação para esse tipo de migração da prata é 0,057 eV o que representa uma energia muito baixa o que indica, essencialmente, um processo não ativado. A Figura-28 mostra as imagens inicial, final (otimizadas previamente para serem usadas como mínimos do caminho de migração) e as cinco outras imagens intermediárias geradas pelo cálculo CI-NEB. O átomo de prata que migra na rede está marcado de verde.

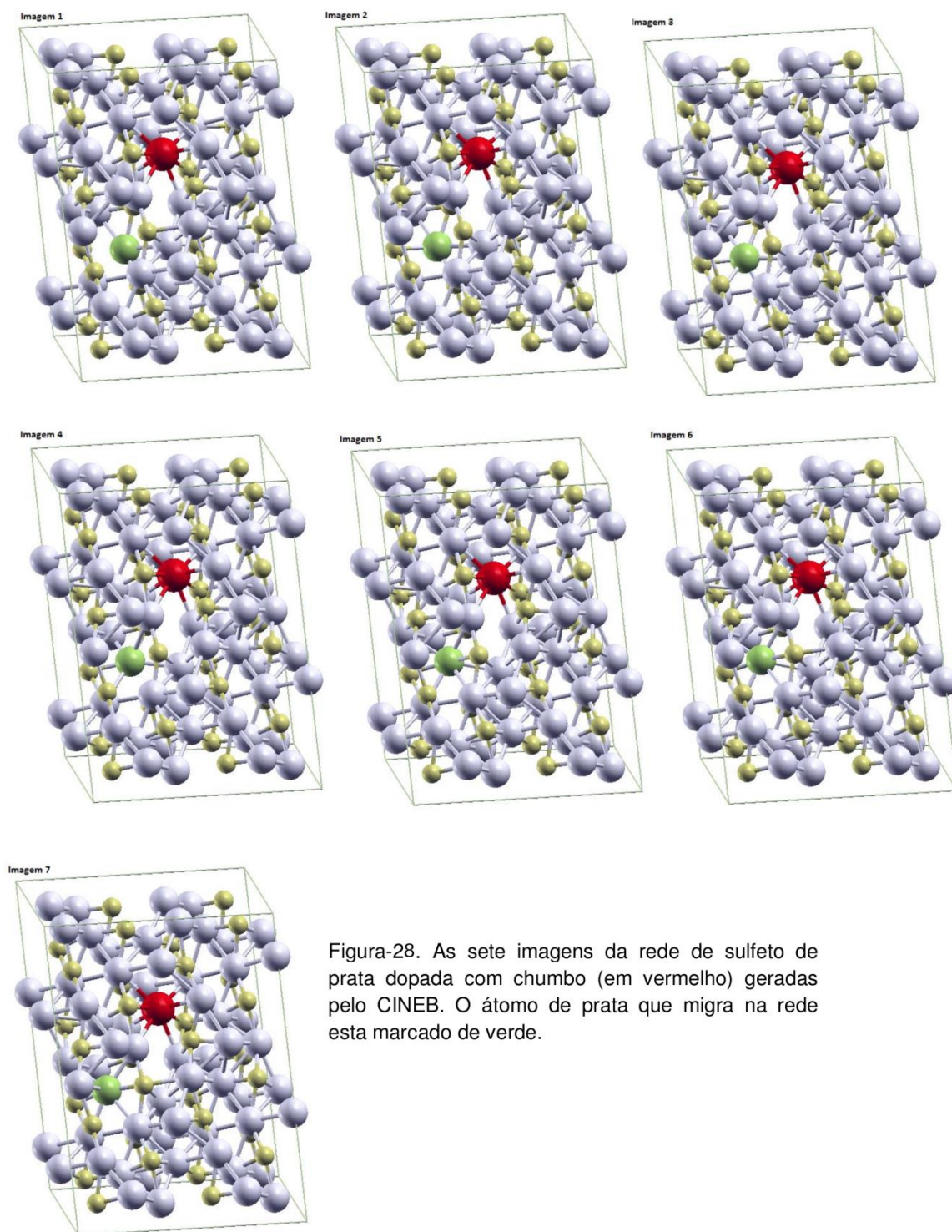


Figura-28. As sete imagens da rede de sulfeto de prata dopada com chumbo (em vermelho) geradas pelo CINEB. O átomo de prata que migra na rede esta marcado de verde.

Mesmo sendo o processo de difusão da prata através de vacâncias na rede dopada com chumbo um processo não ativado, foi avaliado também se a presença do átomo de chumbo na supercélula favorece o processo de condução eletrônica. Para isso foi feito o gráfico de densidade de estados, Figura-29, para as redes de sulfeto de prata sem impurezas e dopada com o chumbo (nesse caso foi usada a rede mostrada na Figura-26). A Densidade de estados nos dois cálculos foi realizada com pseudopotencial *ultrasoft*, funcional de troca e correlação GGA e amostragem do espaço **k** da primeira zona de Brillouin obtida com o método de Monkhorst-Pack (MONKHORST, 1976) 8X8X8.

Na Figura-29 se observa que o *gap* nas redes de sulfeto de prata puro e dopada são praticamente o mesmo, 0.6 eV, sendo o valor experimental para o Ag₂S 1.2 eV. Esse resultado significa que a substituição de dois átomos de prata por um de chumbo não faz com que apareça nenhum estado no meio do *gap* ou qualquer redução ou alargamento do mesmo, e o fato das vacâncias serem tetraédricas ou octaédricas não faz nenhuma diferença significativa conforme estudado em (WANG, 2008).

Sendo assim, tendo em vista a baixíssima energia de ativação para a migração da prata através do caminho de vacâncias na rede de sulfeto de prata dopada com chumbo e o alto *gap* entre as bandas de condução e valência, fica claro que a condução elétrica ocorrerá preferencialmente através do processo de migração da prata.

Uma terceira metodologia foi abordada para estudar o processo de difusão da prata na membrana sólida. Nessa terceira abordagem se supõe que durante a síntese da membrana sólida, a rede de sulfeto de prata se formou com defeitos intersticiais, sem agregar impureza de átomos de chumbo na rede. Supondo um átomo de prata sendo deslocado da sua posição na rede perfeita para uma posição de interstício, gerando uma vacância disponível para que ocorra a migração de um átomo de prata na posição vizinha para esta vacância,

deixando outra vacância disponível, o que caracteriza um caminho de migração de íons.

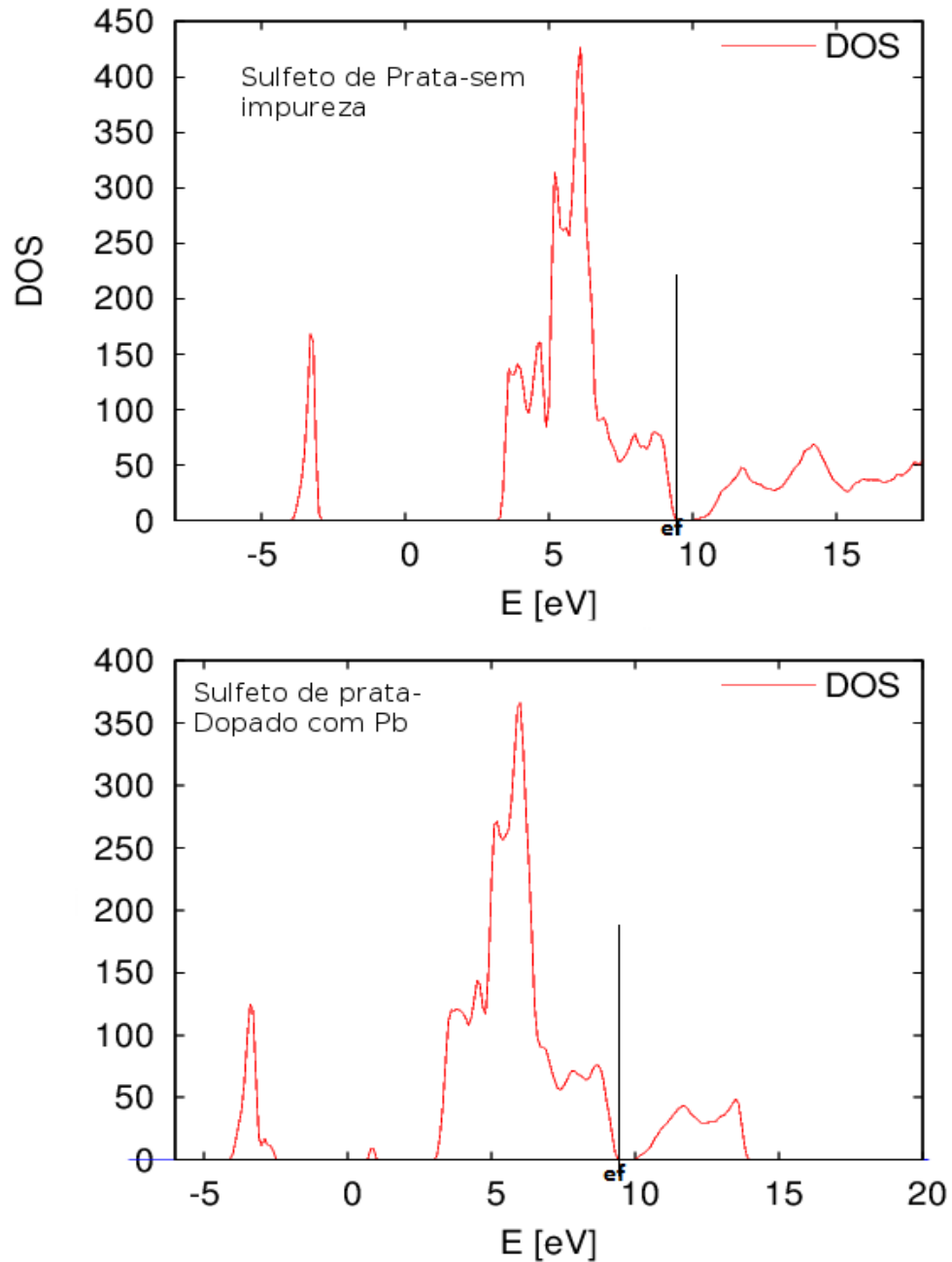


Figura-29. Densidade de estados para as redes de sulfeto de prata puro e dopado com chumbo (a energia do nível de Fermi está indicada na figura).

A Figura-30 mostra a supercélula com 96 átomos montada para estudar o caminho de migração da prata através de vacâncias geradas por imperfeições intersticiais da rede. O átomo de prata deslocado de sua posição inicial para o interstício está marcado de verde. A vacância deixada por esta imperfeição é do tipo octaédrica.

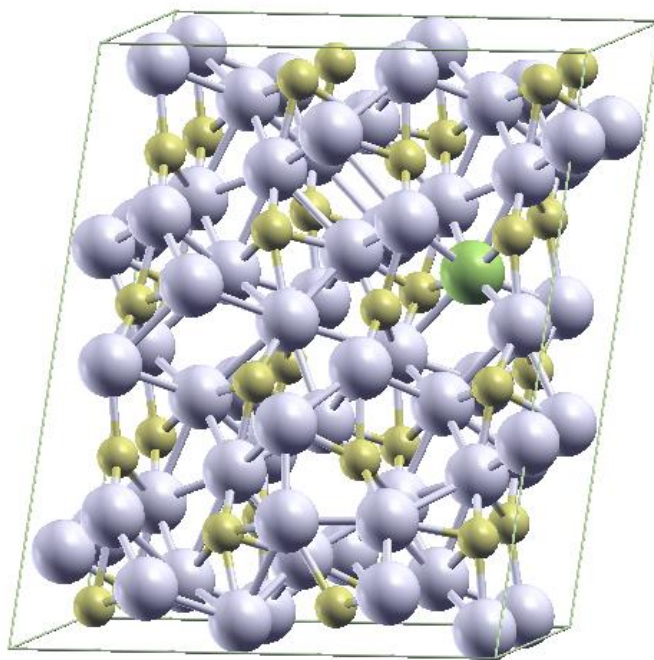


Figura-30. Supercélula de Ag_2S com imperfeição intersticial. A prata que fará o caminho de migração está marcada de verde.

A Figura-31 mostra o gráfico da energia eletrônica por imagem. A energia de ativação para este processo é de 0.38 eV, que é um valor menor que o *gap* entre as bandas de condução e de valência e é perfeitamente transposta pela aplicação de um campo elétrico típico de um experimento de eletroquímica, entretanto, é um valor muito maior do que a energia de ativação na supercélula dopada com chumbo (Figura-27). Na hipótese adotada aqui, as duas formas de “defeitos” na rede de sulfeto de prata são possíveis, sendo uma delas a agregação de um átomo de chumbo na rede de Ag_2S e a outra é a formação de imperfeição de interstício de prata na rede de Ag_2S . Portanto, a migração de

prata na fase sólida é beneficiada pela introdução de impurezas de chumbo na rede de sulfeto de prata.

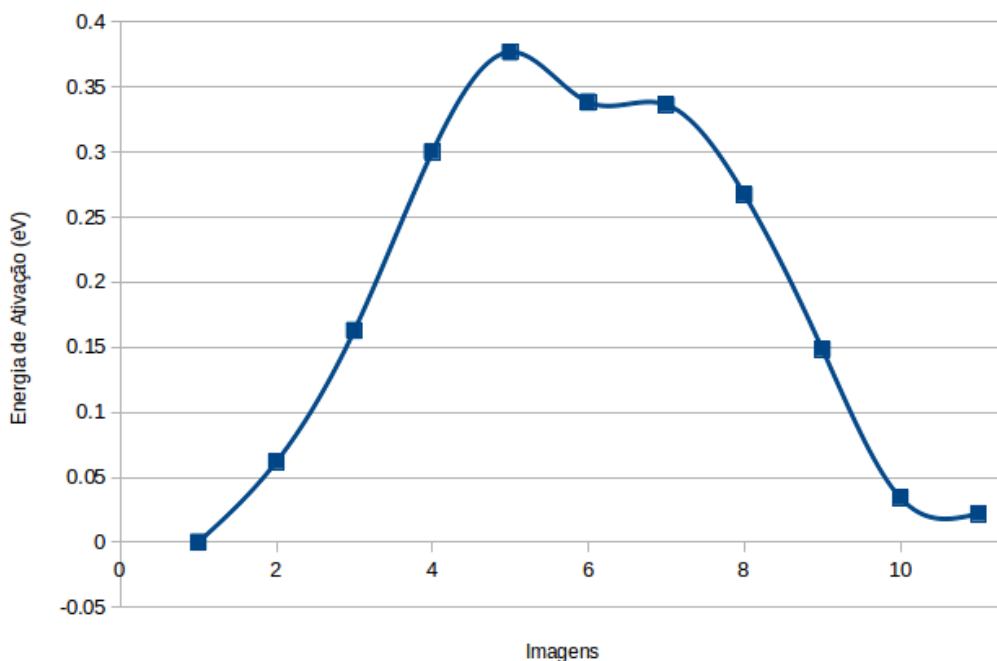


Figura-31. Gráfico da energia eletrônica por imagem na rede de Ag_2S com imperfeição de interstício.

A Figura-32 mostra em (a) e (b) caminho da difusão da prata na rede de sulfeto de prata com imperfeição de interstício. O átomo de prata que sofre o processo de migração está marcado em verde, a prata retirada da sua posição original na rede perfeita para o interstício da supercélula não é mostrada nessa figura, entretanto, sua posição original era do tipo octaédrica e o átomo de prata vizinho escolhido para fazer o caminho de difusão também é do tipo octaédrico. Esse cálculo CI-NEB foi feito com as duas imagens iniciais previamente relaxadas para servirem de mínimos e nove imagens intermediárias foram obtidas no cálculo. Esse cálculo CI-NEB foi realizado com pseudopotencial *ultrasoft*, funcional de troca e correlação GGA e amostragem do espaço \mathbf{k} da primeira zona de Brillouin obtida com o método de Monkhorst-Pack (MONKHORST, 1976) $2 \times 2 \times 2$.

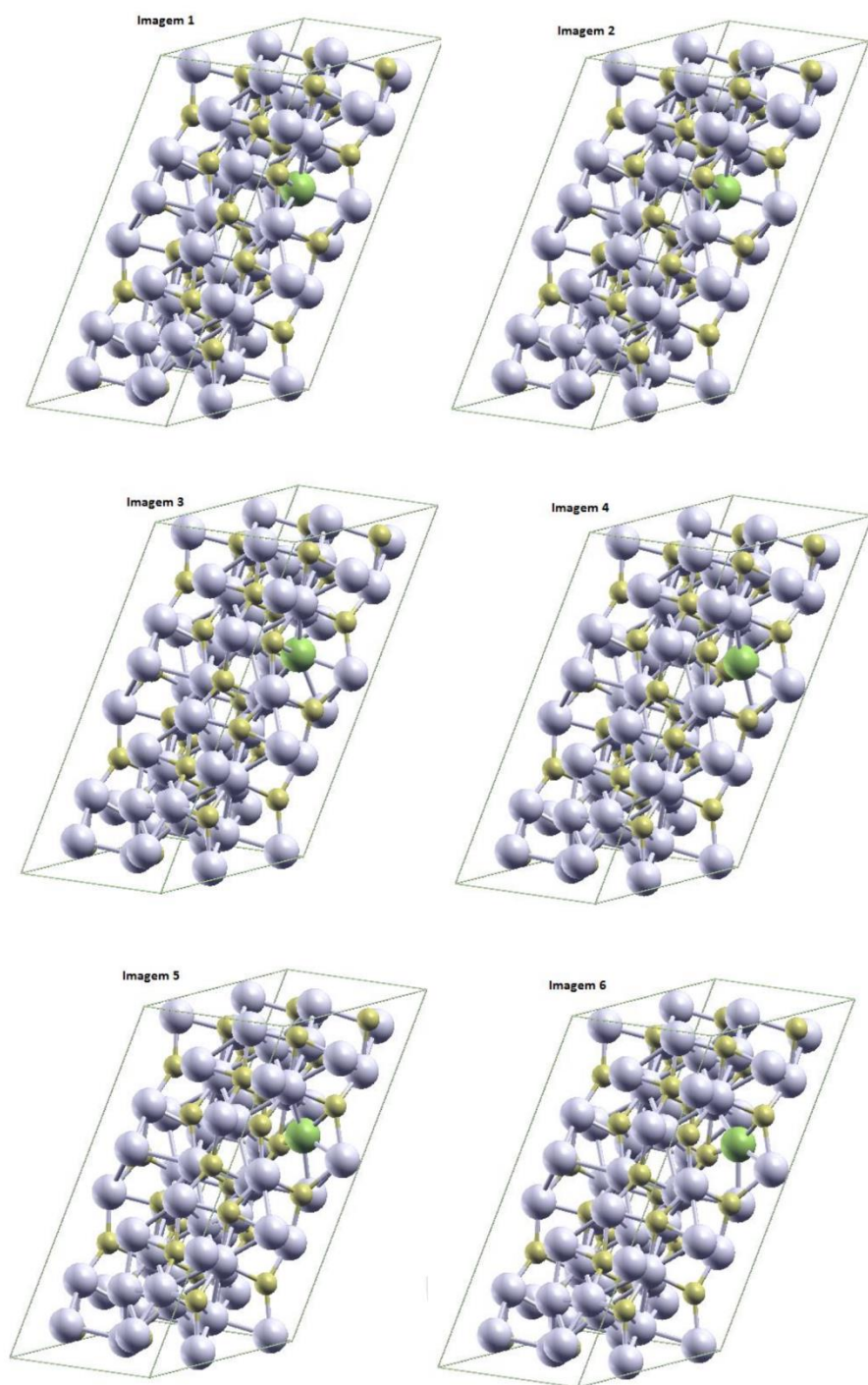


Figura-32 (a). Seis primeiras imagens geradas no cálculo CINEB para a migração da prata em uma supercélula de Ag_2S com imperfeição intersticial. O átomo de prata marcado de verde migra através do caminho de vacância.

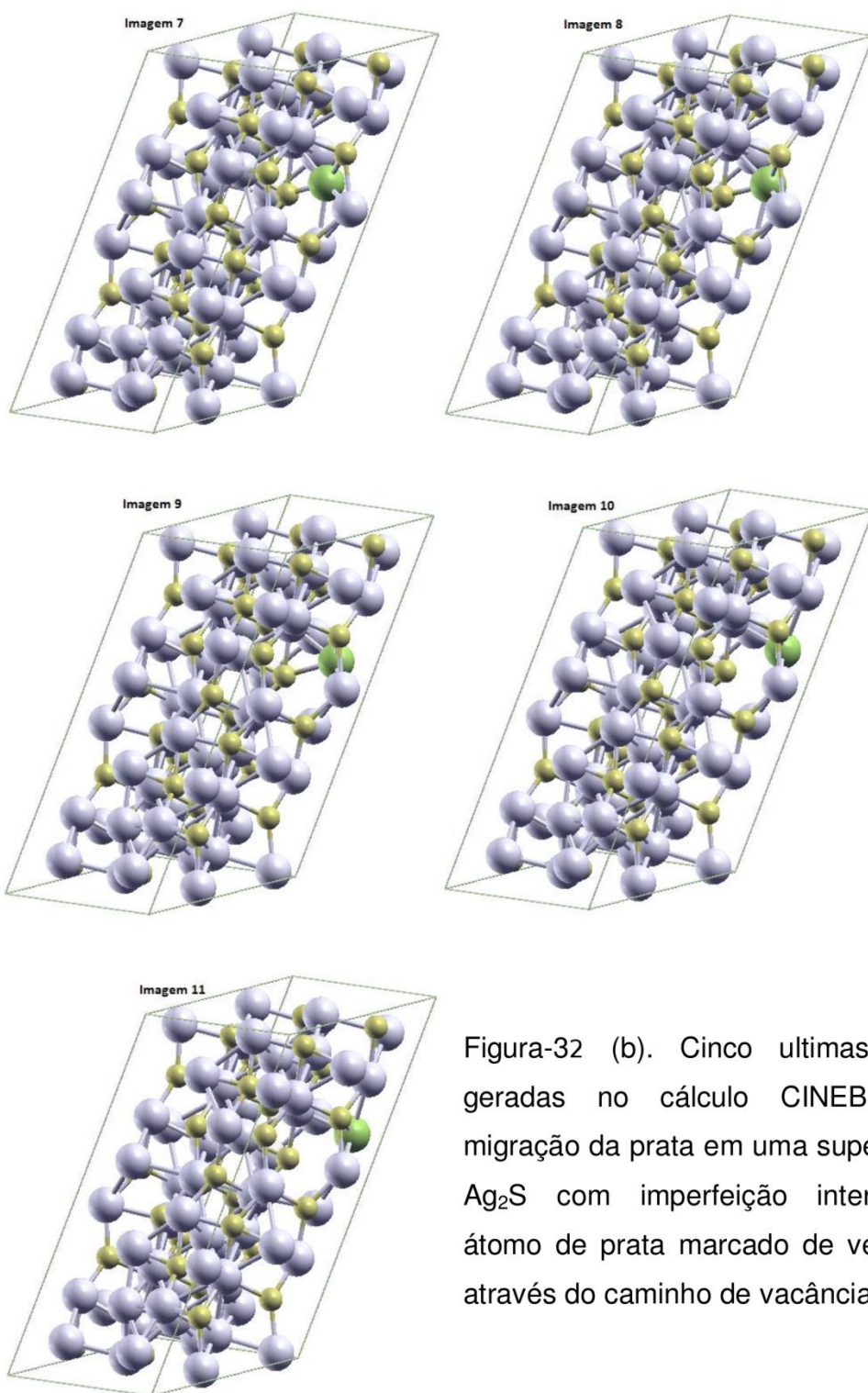


Figura-32 (b). Cinco ultimas imagens geradas no cálculo CINEB para a migração da prata em uma supercélula de Ag_2S com imperfeição intersticial. O átomo de prata marcado de verde migra através do caminho de vacância.

5. Conclusões.

Os resultados deste trabalho indicam que a difusão dos íons prata nas redes de sulfeto é favorecida devido às baixas energias de ativação. Os cálculos de estrutura de bandas e densidade de estados realizados mostraram que tanto a presença de átomos de prata dopando a rede de sulfeto de chumbo quanto a presença de átomos de chumbo dopando a rede de sulfeto de prata, tem pouca influencia na condutividade eletrônica, ou seja, não fazem com que surja um estado no meio do gap ou um encurtamento significativo do mesmo. Esses resultados estão de acordo com o que foi revisado da bibliografia em (WANG, 2008) e (CHEN, 2011).

Também foram estudados nesse trabalho a condutividade iônica nas redes de sulfetos e, pelo mecanismo proposto, os íons prata que dopam a estrutura do sulfeto são deslocados dentro da rede até o contato metálico do eletrodo, que é um fio de prata, formando o par redox Ag^+/Ag .

Na hipótese adotada aqui, a rede de sulfeto de chumbo pode ser formada durante a síntese do eletrodo com defeitos intersticiais agregando átomos de prata na sua estrutura. Foi visto que a energia de ativação para a migração dos íons prata na rede de sulfeto de chumbo é de 0.54 eV e que apesar de ser uma barreira transponível pela aplicação de um campo elétrico típico de um experimento de eletroquímica, é maior do que o gap direto da experimental do sulfeto de chumbo, em torno de 0.3 eV.

O sulfeto de prata é um sólido isolante, com gap direto experimental de aproximadamente 1.2 eV. As duas formas de “defeitos” na rede de sulfeto de prata são possíveis, sendo uma delas a agregação de um átomo de chumbo na rede de Ag_2S e a outra é a formação de imperfeição de interstício de prata na rede de Ag_2S . O caminho de difusão para o íon prata na rede de sulfeto de prata dopada com chumbo adotado nesse trabalho consiste na migração de um átomo

de prata do tipo tetraédrico para uma vacância do tipo octaédrica. A barreira de ativação calculada para esse processo foi de 0.057 eV, o que caracteriza um processo praticamente não ativado.

O caminho de difusão do íon prata na rede de sulfeto de prata formada por imperfeição de interstício estudada nesse trabalho consiste de um caminho de migração de um átomo de prata do tipo octaédrica para uma vacância do tipo octaédrica. A energia de ativação calculada para esse processo foi de 0.37 eV que também representa uma barreira transponível pela aplicação de um campo elétrico típico de um experimento de eletroquímica.

Estes resultados são compatíveis com o mecanismo proposto para o funcionamento da membrana de sulfeto como eletrodo sensível a Pb^{2+} . Segundo este, os íons prata migram na matriz sólida. Uma vez que o contato metálico é um fio de prata, pode se estabelecer o par redox Ag^+/Ag dentro da membrana.

6. Referências.

ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D., **Solid State Physics**, 1 ed., Ithaca, Holt, Rinehart and Winston, 1976.

ATKINS, P., FRIEDMAN, R. **Molecular Quantum Mechanics**, 4 ed., New York, Oxford, 2005.

BRANSDEN, B., JOACHIN, C. J., **Physics of atoms and molecules**, 1 ed., New York, John Wiley & Sons, 1983.

CANUTO, S., FAZZIO, A., VIANNA, J. D. M., **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**, 1 ed., São Paulo, Livraria da Física, 2004.

CAPELLE, K., **A bird's eye view of density-functional theory**, Braz. J. Phys., v.36, n.4A, 2006.

CASPERSEN, K. J., CARTER, E. A., **Finding transition states for crystalline solid-solid phase transformations**, PNAS, vol. 102, n. 19, 2005.

CHEN, J., et al., **A DFT study of effect of natural impurities on the electronic structure of galena**, International Journal of Mineral Processing, vol.98, p. 132-136, 2011.

GIANNOZZI, P., *et al.*, **Quantum ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials**, J. Phys. Condes. Mater., vol. 21, p. 395502-395521, 2009.

HOHENBERG, P., KOHN, W., **Inhomogeneous electron gas**, Phys. Rev. B, vol. 136, n. 3B, p. 864-871, 1964.

KASHIDA, S., *et al.*, **Electronic structure of Ag₂S, band calculation and photoelectron spectroscopy**, Solid State Ionics, vol. 158, p. 167-175, 2003.

KOHN, W., SHAM, L., **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects**, Phys. Rev. 140, issue 4A, 1965.

LEACH, A. R., **Molecular Modeling Principles and Applications**, 2 ed., London, Pearson, 2001.

LEVINE, I., **Físico-Química v.2**: tradução e revisão técnica Edilson Clemente da Silva, Oswaldo Esteves Barcia., Rio de Janeiro, 6 ed., LTC, 2012.

MARTINHON, P. T., CARREÑO, J., SOUSA C. R., BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., **Electrochemical impedance spectroscopy of lead(II) ion-selective solid-state membranes**, Electrochimica Acta, vol. 51, p. 3022-3028, 2006.

MONKHORST, H. J., **Special points for Brillouin-Zone integrations**, Phys. Rev. B, vol. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.

OERTZEN, G. U., JONES, R. T., GERSON, A. R., **Electronic and optical properties of Fe, Zn and Pb sulfides**, Phys. Chem. Minerals, vol. 32, p. 255-268, 2005.

WANG, Z. *et al.*, **Migration of Ag in low-temperature Ag₂S from first principles**, J. Chem. Phys., vol. 128, 2008.